

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年5月16日 (16.05.2002)

PCT

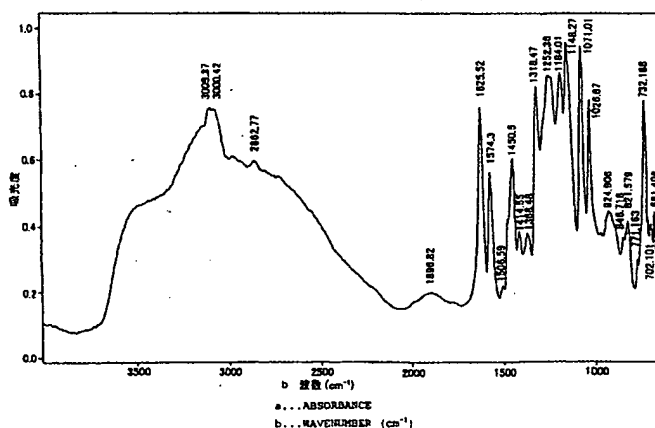
(10) 国際公開番号
WO 02/38650 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 73/06, H01B 1/06, 1/12, H01M 8/02, 8/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/09885
- (22) 国際出願日: 2001年11月12日 (12.11.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-345606
2000年11月13日 (13.11.2000) JP
特願2000-345604
2000年11月13日 (13.11.2000) JP
特願2000-348327
2000年11月15日 (15.11.2000) JP
特願2000-348328
2000年11月15日 (15.11.2000) JP
特願2001-001615
2001年1月9日 (09.01.2001) JP
特願2001-002661
2001年1月10日 (10.01.2001) JP
特願2001-101021
2001年3月30日 (30.03.2001) JP
特願2001-101022
2001年3月30日 (30.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂口佳充 (SAKAGUCHI, Yoshimitsu) [JP/JP]. 北村幸太 (KITAMURA, Kota) [JP/JP]. 田口裕朗 (TAGUCHI, Hiroaki) [JP/JP]. 中尾淳子 (NAKAO, Junko) [JP/JP]. 濱本史朗 (HAMAMOTO, Shiro) [JP/JP]. 館盛 寛 (TACHIMORI, Hiroshi) [JP/JP]. 高瀬 敏 (TAKASE, Satoshi) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 深見久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒530-0054 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 三井住友銀行南森町ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: POLYBENZAZOLE COMPOUND HAVING SULFO GROUP AND/OR PHOSPHONO GROUP, RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME, MOLDED RESIN, SOLID POLYMER ELECTROLYTE FILM, SOLID ELECTROLYTE FILM/ELECTRODE CATALYST LAYER COMPOSITE, AND PROCESS FOR PRODUCING THE COMPOSITE

(54) 発明の名称: スルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物、それを含む樹脂組成物、樹脂成形物、固体高分子電解質膜、固体電解質膜/電極触媒層複合体およびその複合体の製造方法



(57) Abstract: A novel polymeric material which is obtained by incorporating sulfo or phosphono groups into a polybenzazole compound excellent in heat resistance, solvent resistance, and mechanical and other properties and which can be a solid polymer electrolyte excellent

[続葉有]

WO 02/38650 A1



— 補正書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

not only in processability, solvent resistance, and long-term stability but in ionic conductivity. It is a polybenzazole compound containing units to which an aromatic dicarboxylic acid having a sulfo group and/or a phosphono group has been bonded. It satisfies either of the requirements that the inherent viscosity as measured in concentrated sulfuric acid is 0.25 to 10 dl/g and that the inherent viscosity as measured in a methanesulfonic acid solution is 0.1 to 50 dl/g.

(57) 要約:

本発明の目的は、耐熱性、耐溶剤性、機械特性などの面で優れた性質を持つポリベンザゾール系化合物にスルホン酸基やホスホン酸基を導入することにより、加工性、耐溶剤性、耐久安定性だけでなくイオン伝導性にも優れた固体高分子電解質となりうる新規な高分子材料を得ることにある。

本発明の目的を達成する手段は、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25から10 dl/gの範囲にあるという条件またはメタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50 dl/gの範囲にあるという条件のいずれかを満たすポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の目的は、上記のポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物、樹脂成形物、固体高分子電解質膜、固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体およびその固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の製造方法によっても達成され得る。

明細書

スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物、
それを含む樹脂組成物、樹脂成形物、固体高分子電解質膜、固体電解質膜／電極

5 触媒層複合体およびその複合体の製造方法

技術分野

本発明は、固体高分子電解質膜として有用なスルホン酸基および／またはホス
ホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物、それを含む樹脂組成物、樹脂成形
10 物、固体高分子電解質膜、固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体およびその
複合体の製造方法に関するものである。

背景技術

現在、火力発電に代替する地球環境に優しい発電システムの候補として、燃料
15 電池が注目を集めている。燃料電池は、いわゆる電気を蓄えて使用するタイプの
乾電池や蓄電池のようなものではない。電気を通して水を加水分解すると、水素
と酸素が発生するが、この逆の原理を利用したものが燃料電池である。すなわち、
燃料電池とは、触媒などを介した水素と酸素の電気化学反応により、化学エネル
ギーを直接電気エネルギーに変換する、新しい発電システムのことをいう。

20 ここで、燃料電池は、化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する発電シ
ステムであるため、カルノーサイクルの制限を受けず、また、伝熱ロスや機械ロ
スなども発生しないため、理論的には、火力発電に比べ顕著に優れた発電効率を
有する。しかし、燃料電池においても、燃焼において得られる熱エネルギー、す
なわちエンタルピーの変化量（ ΔH で表わす）をすべて電気エネルギーに変換で
25 きるわけではなく、ギブス自由エネルギーの変化量（ ΔG で表わす）を電気エネ
ルギーに変換できるにすぎない。

実際、水素を燃料とする燃料電池の理論的に可能な最大効率（理論効率）は、
$$\text{H}_2 (\text{g a s}) + 1/2 \text{O}_2 (\text{g a s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l i q u i d})$$
$$\Delta H = -285.83 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G = -237.13 \text{ kJ/mol}$$

であるから、 $\Delta G / \Delta H \times 100 = 82.9\%$ となる。

このように、燃料電池の理論効率は、カルノーサイクルで示される熱機関の理論効率を遥かにしのぐ高い値となる。同様に、メタンやアルコールを燃料とする
5 場合にも、理論効率は90%を超える値となる。

ただし、実際の燃料電池で理論効率に近い効率を実現することは現段階では難しい。その理由は、燃料電池内部および燃料電池の付帯装置においてさまざまなエネルギー損失が発生し、熱エネルギーとして外部に放出されるためである。

現在のところ、燃料電池による発電システムにおいて最も損失として大きいのは燃料電池内部における損失であり、これを低減することにより、燃料電池の発電効率を大きく向上することができる。
10

上記の理由より、燃料電池の効率を理論効率に近づけるため、各方面において活発な研究開発が行なわれ、リン酸型、固体高分子型、熔融炭酸塩型、固体電解質型、などのさまざまな種類の燃料電池が開発されている。

これらの燃料電池の中でも、固体高分子型燃料電池（PEFCとも呼称される）は、他のタイプの燃料電池に比較して低温で作動することから、使用材料に対する制約が小さく、プラスチック、カーボン、ステンレスなどの安価な材料が使用可能であり、低コスト化を図りやすく、注目を集めている。また、PEFCは、他のタイプの燃料電池に比較して小型化が可能であるため、移動用動力源または小容量電力源に適している。
15
20

ここで、PEFCの開発の歴史は、1950年代後半に米国ゼネラルエレクトリック社で初めて開発が開始され、1960年代前半には、出力1kWの水素／酸素を利用する燃料電池がジェミニ宇宙船に搭載されることからスタートした。当初使用した高分子電解質膜はポリスチレン系の膜であり、化学的に耐久性が乏しいものであったが、米国デュポン社がNASA宇宙計画用燃料電池のために開発したフッ素樹脂系の高分子電解質膜「ナフィオン（R）」の登場により、PEFCの化学的な耐久性は飛躍的に向上し、PEFCの開発が盛んとなった。現在では、PEFCは、従来の宇宙用、軍事用としての利用よりもむしろ、主に自動車搭載用または家庭用としての利用が検討されている。
25

P E F Cの心臓部である高分子電解質膜は、一種のイオン交換膜として働き、優れたイオン伝導性、物理強度、ガスバリア性、化学的安定性、電気化学的安定性、熱的安定性、が要求される。このため、長期にわたり使用できる高分子電解質膜としては、主に米国デュポン社製の「ナフィオン（R）」を代表例とするパーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用されてきた。一般に、パーフルオロカーボンスルホン酸膜は、フッ素系の主鎖とプロトンを付加することのできるスルホン酸基を側鎖とを有する構造をしている。

しかしながら、一般的なパーフルオロカーボンスルホン酸膜は、100℃を超える条件で運転すると膜の含水率が急激に落ち、膜の軟化も顕著となる。このため、メタノールを燃料とする燃料電池においては、膜内のメタノール透過による性能低下がおこり、十分な性能を発揮することはできない。また、水素を燃料として80℃付近で運転する燃料電池においても、パーフルオロカーボンスルホン酸膜の製造コストが高価であるため、燃料電池の実用化に向けての障害となっている。さらに、パーフルオロカーボンスルホン酸膜は、膜厚、イオン交換能力などのパラメータが限定されたものしか入手することができないため、燃料電池の設計をする上で制約となっているという問題もある。

このような欠点を克服するため、芳香族環含有ポリマーにスルホン酸基を導入した高分子電解質膜が種々検討されている。たとえば、ポリアリールエーテルスルホン酸をスルホン化したもの（Journal of Membrane Science, 83, 211(1993)）、ポリエーテルエーテルケトン（特開平6-93114号公報）をスルホン化したもの（特開平6-93114号公報）、スルホン化ポリスチレンなどが挙げられる。しかしながら、ポリマーを原料として芳香族環上に導入されたスルホン酸基は酸または熱により脱スルホン酸反応が起こりやすく、燃料電池用電解質膜として使用するには耐久性が十分であるとは言えない。

また、高耐熱、高耐久性のポリマーとしてはポリイミダゾールなどの芳香族ポリアゾール系のポリマーが知られており、これらのポリマーにスルホン酸基を導入して上記の目的に利用することが考えられる。このようなポリマー構造を有する化合物として、スルホン酸を有するポリベンズイミダゾールについては、3, 3'-ジアミノベンジジンと3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸または2,

5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸から合成する化合物 (Uno et al. J. Polym. Sci., Polym. Chem., 15, 1309(1977)) や、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラミンと2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸を主成分として合成する化合物 (USP-5, 312, 895号公報) が報告されている。

5 しかしこれらの報告では、スルホン酸を有するポリベンズイミダゾールの溶解性や耐熱性などには注意が向けられているが、固体高分子電解質膜用途などスルホン酸基が持つ電気化学的特性について顧みられることはなかった。特に、これらの化合物は、耐熱性、耐溶剤性、機械的特性とイオン伝導特性を両立させる点で劣り、固体高分子電解質膜などに使用するには不適であった。

10 一方、スルホン酸基を有するポリベンズオキサゾールやポリベンズチアゾールを中心にしたものについても、2, 5-ジアミノ-1, 4-ベンゼンジチオールと3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸または4, 6-ジカルボキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸から合成する化合物 (J. Polym. Sci., Polym. Chem., 34, 481(1996)) や、2, 5-ジアミノ-1, 4-ベンゼンジチオールと3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸から合成する化合物 (特開平10-158213号公報) や、2, 5-ジアミノ-1, 4-ベンゼンジチオールとテレフタル酸などから合成する化合物をスルホン化した化合物 (特開平4-353533号公報) や、2, 5-ジカルボキシスルホン酸と各種ジアミンジチオールやジアミンジチオールから合成する化合物 (USP-5, 492, 996号公報) などが報告されている。

20 しかしながら、これらのいずれにおいてもスルホン酸基をプロトンイオンを伝導させる官能基として着目しているものはなく、いずれも燃料電池として使用する条件において十分耐久性を示すものではなかった。たとえば、USP 5, 492, 996号公報に開示されている技術においては、ポリマーのアルコール溶解性を引き出すためにスルホン酸基をアルキルアンモニウム化处理することが特徴となっているが、上述のメタノール燃料型燃料電池などへの応用でアルコール溶解性があることは致命的欠点であることから燃料電池の材料として使用するには適していないことが明らかである。

25 また、スルホン酸基よりは耐熱性に優れると考えられるホスホン酸基を有する

芳香族ポリマーについて、固体高分子電解質としての応用という視点から着目したものはあまりみられない。わずかに散見される例として、4, 4' - (2, 2, 2-トリフルオロ-1- (トリフルオロメチル) エチリデン) ビス (2-アミノフェノール) からなるポリベンズオキサゾールにおいて、ジカルボン酸成分の5
5 ~50%を3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸とするポリマーが報告されており (USP 5, 498, 784号公報)、溶解性の良さと複合材料としての可能性に着目しているが、燃料電池用途の固体高分子電解質としては考慮されることはなかった。実際、このポリマーはアルコール溶解性が特徴であり、メタノールを燃料とする燃料電池用の固体高分子電解質として使用することに適さない
10 ことは明白である。また、イオン伝導性も低い値しか示さないことから、燃料電池用の固体高分子電解質には適さないと言える。

他には、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸を始めとする含リンポリアミド共重合体が報告されている (特開平11-286545号公報) が、このポリマーにおいてもその耐熱性に着目した性質しか調べられていない。また、この
15 ポリマーは燃料電池として使用される酸性条件下では、加水分解が起こり電解質膜として使用することはできない。

また、イオン性基含有ポリアゾール系ポリマーは、膜などの成形体に加工することが難しく、成形体を得られてもその形態を保持できないものが多い。これはポリマー主鎖の化学構造に加えて、イオン性基の導入によって重合度の低いポリ
20 マーしか得られないことも理由として考えられる。そのため、プロトン交換膜などの固体高分子電解質として利用できるポリマーを得ることは困難であった。

発明の開示

本発明の目的は、耐熱性、耐溶剤性、機械特性などの面で優れた性質を持つポリベンザゾール系化合物にスルホン酸基やホスホン酸基を導入することにより、
25 加工性、耐溶剤性、耐久安定性だけでなくイオン伝導性にも優れた固体高分子電解質となりうる新規な高分子材料を得ることにある。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、スルホン酸基またはホスホン酸基を含有する特定のポリベンザゾール系化合物が優れた加工

性、耐久性、耐溶剤性、機械特性とイオン伝導性を示すことを見出し、本発明の目的を満たす新規な高分子材料を得るに至った。

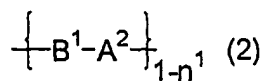
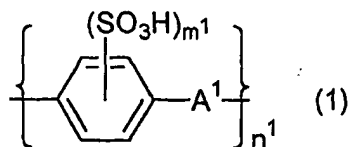
すなわち本発明の第1の発明は、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、濃硫酸中で測定した対数粘度が
5 0.25から10 dl/gの範囲にあるという条件またはメタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50 dl/gの範囲にあるという条件のいずれかを満たすポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第2の発明は、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、ベンザゾール系結合ユニットはラン
10 ダム重合および／または交互的重合により結合しており、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25から10 dl/gの範囲にあるという条件またはメタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50 dl/gの範囲にあるという条件のいずれかを満たすことを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

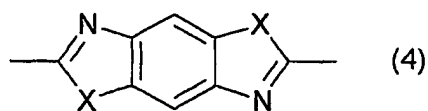
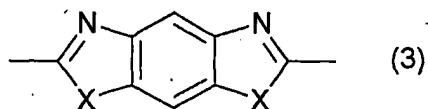
さらに、本発明の第3の発明は、80℃、95%RHの条件下で、周波数10,000 Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.01から1.0 S/cmの範囲にあることを特徴とする第
15 1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第4の発明は、ベンズオキサゾール系結合ユニットおよび／またはベンズチアゾール系結合ユニットを含み、分子中に少なくとも1個のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、メタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50 dl/gの範囲にあり、80℃、95%
20 RHの条件下で、周波数10,000 Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.3から1.0 S/cmの範囲にあることを特徴とする第3の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第5の発明は、下記の式(1)と式(2)で表わされる結合ユニットを n^1 :($1-n^1$)のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.5 \leq n^1 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする第4の発明のポリベンザゾール系化合物である。



- ここで、式(1)および式(2)においては、 m^1 は1から4の整数を表わし、 B^1 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^1 および A^2 は下記の式(3)または式(4)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^1 および A^2 は同一であっても異なってもよい。



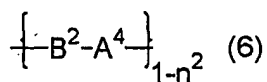
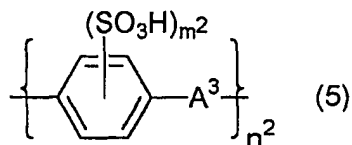
ここで、式(3)および式(4)においては、 X はS原子またはO原子のいずれかを表わす。

- さらに、本発明の第6の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、80℃、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.001から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。
- また、本発明の第7の発明は、ベンズオキサゾール系結合ユニットおよびホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、80℃、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.01から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。
- さらに、本発明の第8の発明は、ベンズイミダゾール系結合ユニットを含み、

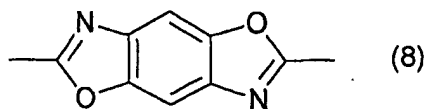
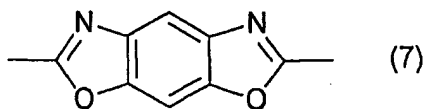
170℃条件下におけるN-メチルピロリドンへの溶解度が5% (w/w) 以上であり、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25から10 dl/g の範囲であることを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

そして、本発明の第9の発明は、ベンズオキサゾール系結合ユニットを含み、
5 分子中に少なくとも1個のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、メタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50 dl/g の範囲にあり、40℃条件下でのジメチルスルホキシドへの溶解度が1% (w/w) 以上であることを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

10 また、本発明の第10の発明は、下記の式(5)と式(6)で表わされる結合ユニットを n^2 : $(1 - n^2)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^2 \leq 1.0$ の式を満たし、全スルホン酸基のうちアルカリ金属塩の形であるスルホン酸基は0から15モル%の範囲であることを特徴とする第9の発明のポリベンザゾール系化合物である。



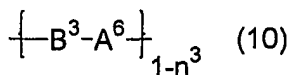
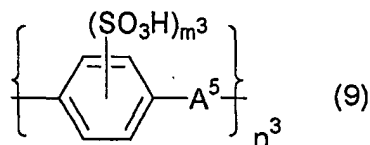
ここで、式(5)および式(6)においては、 m^2 は1から4の整数を表わし、 B^2 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^3 および A^4 は下記の式(7)または
20 式(8)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^3 および A^4 は同一であっても異なってもよい。



また、本発明の第11の発明は、80℃、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.001から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする第8の発明のポリベンザゾール系化合物である。

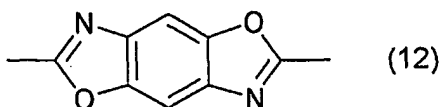
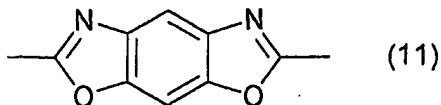
5 さらに、本発明の第12の発明は、ベンズオキサゾール系結合ユニットおよびスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、ポリベンザゾール系化合物であって、40℃条件下でのジメチルスルホキシドへの溶解度が1% (w/w) 以上であることを特徴とする第4の発明のポリベンザゾール系化合物である。

10 そして、本発明の第13の発明は、下記の式(9)と式(10)で表わされる結合ユニットを n^3 :($1-n^3$)のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^3 \leq 1.0$ の式を満たし、全スルホン酸基のうちアルカリ金属塩の形であるスルホン酸基は0~10モル%の範囲であることを特徴とする第12の発明のポリベンザゾール系化合物である。



15

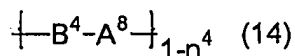
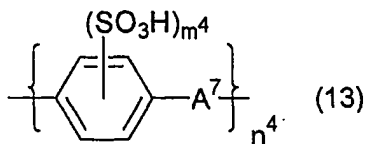
ここで、式(9)および式(10)においては、 m^3 は1から4の整数を表わし、 B^3 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^5 および A^6 は下記の式(11)または式(12)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^5 および A^6 は同一であっても異なってもよい。



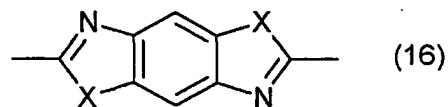
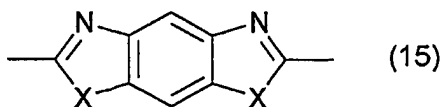
20

また、本発明の第14の発明は、分子中に1.5 meq/g以上のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有し、25℃の水に72時間浸漬した際の質量の減少が0から5% (w/w) の範囲であることを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

- 5 また、本発明の第15の発明は、下記の式(13)と式(14)で表わされる結合ユニットを n^4 :($1-n^4$)のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.4 \leq n^4 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする第14の発明のポリベンザゾール系化合物である。



- 10 ここで、式(13)および式(14)においては、 m^4 は1から4の整数を表わし、 B^4 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^7 および A^8 は下記の式(15)または式(16)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^7 および A^8 は同一であっても異なってもよい。



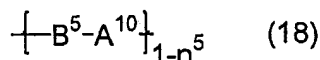
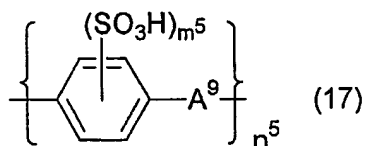
- 15 ここで、式(15)および式(16)においては、XはS原子またはO原子のいずれかを表わす。

そして、本発明の第16の発明は、分子中に1.5 meq/g以上のスルホン酸基を有し、25℃の水に72時間浸漬した際の質量の減少が0から5% (w/w) の範囲であることを特徴とする第5の発明のポリベンザゾール系化合物である。

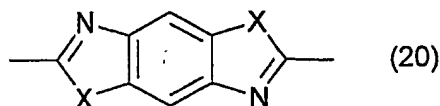
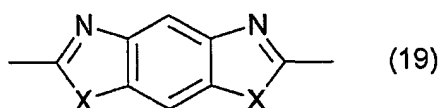
20

さらに、本発明の第17の発明は、分子中に2.5 meq/g以上のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有し、25℃の水に72時間浸漬した際の質量の減少が0から5% (w/w) の範囲であり、40℃条件下でのジメチルスルホキシドへの溶解度が1% (w/w) 以上であることを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第18の発明は、下記の式(17)と式(18)で表わされる結合ユニットを n^5 : $(1-n^5)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^5 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする第17の発明のポリベンザゾール系化合物である。



ここで、式(17)および式(18)においては、 m^5 は1から4の整数を表わし、 B^5 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^9 および A^{10} は下記の式(19)または式(20)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^9 および A^{10} は同一であっても異なってもよい。



ここで、式(19)および式(20)においては、XはS原子またはO原子のいずれかを表わす。

さらに、本発明の第19の発明は、80℃、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより

求められる導電率が、0.3から1.0 S/cmの範囲にあることを特徴とする第18の発明のポリベンザゾール系化合物である。

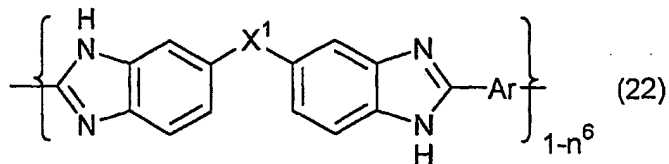
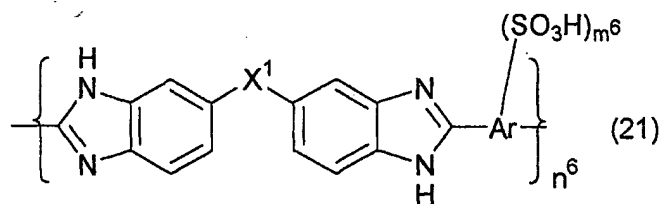
そして、本発明の第20の発明は、熱質量測定において、200℃昇温時点の質量を基準とした場合に3%質量減少温度が370から550℃の範囲であることを特徴とする第3の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第21の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、熱質量測定において、200℃昇温時点の質量を基準とした場合に3%質量減少温度が400から550℃の範囲であることを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第22の発明は、170℃条件下におけるN-メチルピロリドンへの溶解度が5% (w/w) 以上であることを特徴とする第21の発明のポリベンザゾール系化合物である。

そして、本発明の第23の発明は、80℃、95%RHの条件下で、周波数10,000 Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.001から1.0 S/cmの範囲にあることを特徴とする第22の発明のポリベンザゾール系化合物である。

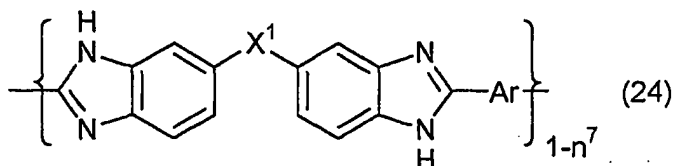
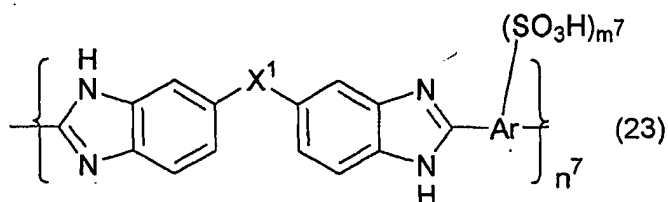
また、本発明の第24の発明は、下記の式(21)と式(22)で表わされる結合ユニットを n^6 : $(1-n^6)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^6 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。



ここで、式(21)および式(22)においては、 m^6 は1から4の整数を表

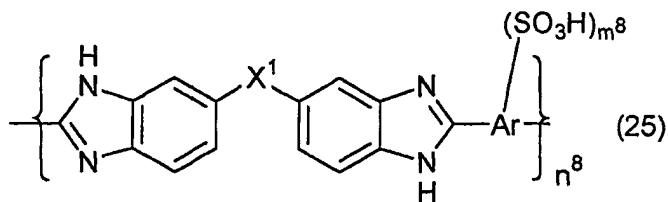
わし、Ar は芳香族結合ユニットを表わし、X¹は—O—, —SO₂—, —C(C₂H₅)₂—, —C(CF₃)₂—, —OPhO—よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。

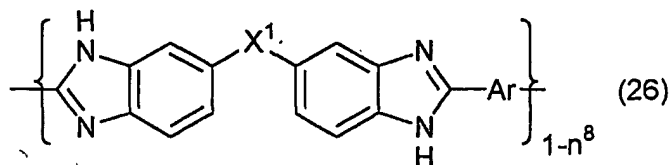
- さらに、本発明の第25の発明は、下記の式(23)と式(24)で表わされる結合ユニットをn⁷: (1-n⁷) のモル比で構成要素として含み、該モル比は0. 2 ≤ n⁷ ≤ 1. 0の式を満たすことを特徴とする第3の発明のポリベンザゾール系化合物である。



- ここで、式(23)および式(24)においては、m⁷は1から4の整数を表わし、Ar は芳香族結合ユニットを表わし、X¹は—O—, —SO₂—, —C(C₂H₅)₂—, —C(CF₃)₂—, —OPhO—よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。

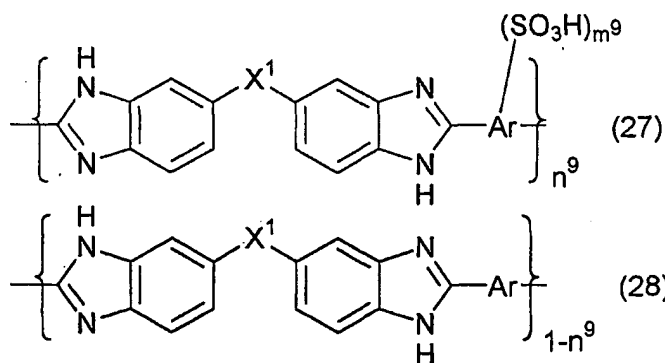
- そして、本発明の第26の発明は、下記の式(25)と式(26)で表わされる結合ユニットをn⁸: (1-n⁸) のモル比で構成要素として含み、該モル比は0. 2 ≤ n⁸ ≤ 1. 0の式を満たすことを特徴とする第8の発明のポリベンザゾール系化合物である。





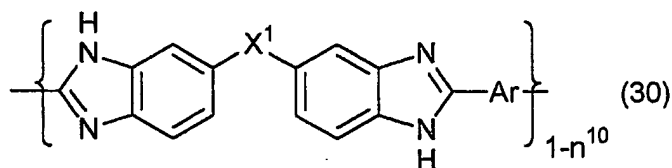
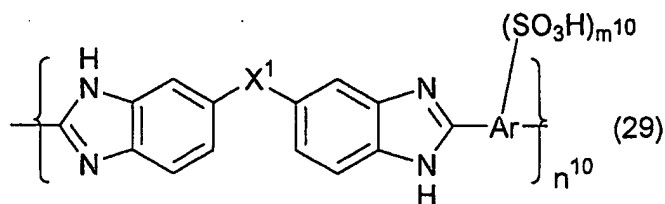
ここで、式(25)および式(26)においては、 m^8 は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。

また、本発明の第27の発明は、下記の式(27)と式(28)で表わされる結合ユニットを n^9 : $(1-n^9)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^9 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする第11の発明のポリベンザゾール系化合物である。



ここで、式(27)および式(28)においては、 m^9 は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。

そして、本発明の第28の発明は、下記の式(29)と式(30)で表わされる結合ユニットを n^{10} : $(1-n^{10})$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^{10} \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする第20の発明のポリベンザゾール系化合物である。



ここで、式(29)および式(30)においては、 m^{10} は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は—O—、—SO₂—、—C(CH₃)₂—、—C(CF₃)₂—、—OPhO—よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。

また、本発明の第29の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第1の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第30の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第6の発明のポリベンザゾール系化合物である。

そして、本発明の第31の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第7の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第32の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第8の発明のポリベンザゾール系化合物である。

さらに、本発明の第33の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第11の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第34の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結

合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第 17 の発明のポリベンザゾール系化合物である。

さらに、本発明の第 35 の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第 21 の発明の
5 ポリベンザゾール系化合物である。

そして、本発明の第 36 の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第 22 の発明のポリベンザゾール系化合物である。

また、本発明の第 37 の発明は、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合
10 合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする第 23 の発明のポリベンザゾール系化合物である。

そして、本発明の第 38 の発明は、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含む第 1 から 37 のいずれかの発明のポリベンザゾール系化合物と、イオン性基を有さないポリベンザゾール化合物
15 とを主要な構成成分として含有する樹脂組成物である。

また、本発明の第 39 の発明は、第 1 から 37 のいずれかの発明のポリベンザゾール系化合物を主要な構成成分として含有する樹脂成形物である。

また、本発明の第 40 の発明は、第 1 から 37 のいずれかの発明のポリベンザゾール系化合物を主要な構成成分として含有する固体高分子電解質膜である。

さらに、本発明の第 41 の発明は、固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の両面に接合された電極触媒層とを構成要素として含む複合体であって、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層が第 1 から 37 のいずれかの発明のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有することを特徴とする固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体である。

そして、本発明の第 42 の発明は、固体高分子電解質膜および／または電極触媒層の構成成分であるポリベンザゾール系化合物は分子中に 2.5 meq/g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有することを特徴とする第 41 の発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体である。

また、本発明の第 43 の発明は、固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質

膜の両面に接合された電極触媒層とをバインダを用いて接着させる工程を含む複合体の製造方法であって、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層は第1から37のいずれかの発明のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有し、該バインダも第1から37のいずれかの発明のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有することを特徴とする固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の製造方法である。

また、本発明の第44の発明は、固体高分子電解質膜および／または電極触媒層の構成成分であるポリベンザゾール系化合物が分子中に2.5 meq/g以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有し、バインダの構成成分であるポリベンザゾール系化合物も分子中に2.5 meq/g以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有することを特徴とする第43の発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の製造方法である。

図面の簡単な説明

図1は、TASとSTAから合成されたスルホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物のIRスペクトルを表わす図である。

図2は、TASとSTAから合成されたスルホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物からなる膜のTGAチャートを表わす図である。

図3は、TASとTPA/SIA=66/34の組成で合成されたスルホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物のIRスペクトルを表わす図である。

図4は、HABとTPA/SIA=34/66の組成で合成されたスルホン酸基を有するポリベンズオキサゾール系化合物のIRスペクトルを表わす図である。

図5は、DARとSTAから合成されたスルホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物のIRスペクトルを表わす図である。

図6は、TASとDCPから合成されたホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物のIRスペクトルを表わす図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物（本明細書において、単に本発明のポリベンザゾール系化合物とも呼称する）は、耐久性だけでなく、加工性やイオン伝導性などにおいても優れた性質を示す新規材料である。このような優れた性質を有するため、本発明のポリベンザゾール系化合物は、燃料電池用の固体高分子電解質膜用材料として好適に使用することができる。

本発明は、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25から10dl/gの範囲にあるという条件またはメタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50dl/gの範囲にあるという条件のいずれかを満たすことを特徴とするポリベンザゾール系化合物を基本構造としている。

ここで、本発明のポリベンザゾール系化合物の構成要素であるベンザゾール系結合ユニットや、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットや、スルホン酸基もホスホン酸基も有さない芳香族ジカルボン酸結合ユニットや、その他の結合ユニットは、ランダム重合および／または交互的重合により結合していることが好ましい。また、これらの重合形式は一種に限られず、二種以上の重合形式が同一の化合物中で並存していてもよい。

<ポリベンザゾール系化合物>

本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物とは、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物、ポリベンズオキサゾール系化合物、ポリベンズチアゾール系化合物よりなる群から選ばれる一種以上を示すものとする。

これらの化合物を合成する経路は特には限定されないが、通常は化合物中のイミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環を形成し得る芳香族テトラミン類、芳香族ジアミンジオール類、芳香族ジアミンジチオール類およびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる一種以上の化合物と、芳香族ジカルボン酸およびその誘導体よりなる群から選ばれる一種以上の化合物との反応により合成することができる。

その際、使用する芳香族ジカルボン酸および／またはその誘導体の中に、スル

ホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸および／またはその誘導体を一部混合して使用することで、得られるポリベンザゾール系化合物中にスルホン酸基および／またはホスホン酸基を導入することができる。このとき、芳香族ジカルボン酸および／またはその誘導体中のスルホン酸基および／

5 またはホスホン酸基は、アルカリ金属などとの塩構造になっていても良い。

＜芳香族テトラミン類、ジアミンジオール類、ジアミンジチオール類＞

本発明におけるスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を合成する際に用いる芳香族テトラミン類、芳香族ジアミンジオール類、芳香族ジアミンジチオール類およびそれらの誘導体としては、特に限定

10 されるものではないが、たとえば、2, 5-ジヒドロキシパラフェニレンジアミン、4, 6-ジヒドロキシメタフェニレンジアミン、2, 5-ジアミノ-1, 4-ベンゼンジチオール、4, 6-ジアミノ-1, 3-ベンゼンジチオール、2, 5-ジアミノ-3, 6-ジメチル-1, 4-ベンゼンジチオール、1, 2, 4, 6-テトラアミノベンゼン、3, 3'-ジヒドロキシベンジジン、3, 3'-ジ

15 アミノ-4, 4'-ジフェニルベンゼンジチオール、3, 3'-ジメルカプトベンジジン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジフェニルベンゼンジチオール、3, 3'-ジアミノベンジジン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)チオエーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)チオエーテル、ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)チオエーテル、ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)チオエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルチオエーテル、ビス(4-

20 アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)スルホン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プ

- ロパン、2, 2-ビス (4-アミノ-3-メルカプトフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-メルカプトフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 4-ジアミノフェニル) プロパン、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4-アミノ-3-メルカプトフェニル) メタン、ビス (3-アミノ-4-メルカプトフェニル) メタン、ビス (3, 4-ジアミノフェニル) メタン、2, 2-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-アミノ-3-メルカプトフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-メルカプトフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (3, 4-ジアミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) ケトン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ケトン、2, 2-ビス (4-アミノ-3-メルカプトフェニル) ケトン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-メルカプトフェニル) ケトン、2, 2-ビス (3, 4-ジアミノフェニル) ケトン、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) ベンゼン、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) ベンゼン、ビス (4-アミノ-3-メルカプトフェノキシ) ベンゼン、ビス (3-アミノ-4-メルカプトフェノキシ) ベンゼン、ビス (3, 4-ジアミノフェノキシ) ベンゼンなどおよびこれらの誘導体が挙げられる。
- これらの芳香族テトラミン類、芳香族ジアミンジオール類、芳香族ジアミンジチオール類の誘導体の具体例としては、塩酸、硫酸、リン酸などの酸との塩などを挙げることができる。また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化せず (I I) や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んでいてもよい。

25 <スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸>

本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を合成する際に用いるスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびその誘導体としては、特に限定されるものではなく、芳香族ジカルボン酸骨格中に1個から4個のスルホン酸基を有する化合物を好適に使用することができる。

具体例としては、2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジカルボキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、4, 6-ジカルボキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 2'-ジスルホ-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸などのスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびこれらの誘導体を挙げることができる。

ここで、これらのスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸のスルホン酸誘導体としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩や、アンモニウム塩などをあげることができる。また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化すず (I I) や亜リン酸化化合物などの公知の酸化防止剤を含んでいてもよい。

本発明のポリベンザゾール系化合物の合成に用いる、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の純度は、特に限定されるものではないが、98%以上が好ましく、99%以上がより好ましい。スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸を原料として重合されたポリベンザゾール系化合物は、スルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸を原料として用いた場合に比べて、重合度が低くなる傾向が見られるため、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸はできるだけ純度が高いものを用いることが好ましい。すなわち、芳香族ジカルボン酸の純度が98%未満の場合には、得られるポリベンザゾール系化合物の重合度が低下して固体高分子電解質の材料として適さないものとなる傾向がある。

上記のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸はそれら単独だけで使用してもよいが、スルホン酸基およびホスホン酸基を含有しない芳香族ジカルボン酸とともに共重合反応することにより、本発明のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の合成に用いてもよい。スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸とともに使用できるスルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸としては、特に限定されるものではないが、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ターフェニルジカルボン酸、2, 2-ビス (4-カルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパンなどのポリエステル原料として報告されている一般的な芳香

族ジカルボン酸を使用することができる。

また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化すず（I I）や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んでいてもよい。

- 5 本発明のポリベンザゾール系化合物の合成において、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸とともにスルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸を使用する場合、全芳香族ジカルボン酸中におけるスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率を20モル%以上となるように配合することで、
- 10 本発明のポリベンザゾール系化合物がスルホン酸基を有することによる優れた効果を明確にすることができる。また、本発明のポリベンザゾール系化合物がスルホン酸基を有することによるきわだった効果を引き出すためには、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率を50モル%以上となるように配合することがさらに好ましい。スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率が20モル%未満の場合には、本発明のポリベンザゾール系化合物の導電率が低下して
- 15 固体高分子電解質の材料として適さないものとなる傾向がある。

＜ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸＞

- 本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を合成する際に用いるホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびその誘導体としては、特に限定されるものではなく、芳香族ジカルボン酸骨格中に1個から4個のホスホン酸基を有する化合物を好適に使用することができる。
- 20 具体例としては、2, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 5-ビスホスホノテレフタル酸、などのホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびこれらの誘導体を挙げることができる。

- ここで、これらのホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸のホスホン酸誘導体としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩や、アンモニウム塩などをあげることができる。また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化
- 25 すず（I I）や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んでいてもよい。

そして、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の構造はこれらに限定され

ることではないが、ここに示したようなフェニルホスホン酸基型のホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸が好ましい。

本発明のポリベンザゾール系化合物の合成に用いる、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の純度は特に限定されるものではないが、97%以上が好ましく、98%以上がより好ましい。ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸を原料として重合されたポリベンザゾール系化合物は、スルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸を原料として用いた場合に比べて、重合度が低くなる傾向が見られるため、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸はできるだけ純度が高いものを用いることが好ましい。すなわち、芳香族ジカルボン酸の純度が97%未満の場合には、得られるポリベンザゾール系化合物の重合度が低下して固体高分子電解質の材料として適さないものとなる傾向がある。

上記のホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸はそれら単独だけで使用してもよいが、スルホン酸基およびホスホン酸基を含有しない芳香族ジカルボン酸とともに共重合反応することにより、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の合成に用いてもよい。ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸とともに使用できるスルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸としては、特に限定されるものではないが、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ターフェニルジカルボン酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどのポリエステル原料として報告されている一般的な芳香族ジカルボン酸を使用することができる。

また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化すず(II)や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んでもよい。

本発明のポリベンザゾール系化合物の合成において、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸とともにスルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸を使用する場合、全芳香族ジカルボン酸中におけるホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率を20モル%以上となるように配合することで、

本発明のポリベンザゾール系化合物がホスホン酸基を有することによる優れた効果を明確にすることができる。また、本発明のポリベンザゾール系化合物がホスホン酸基を有することによるきわだった効果を引き出すためには、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率を50モル%以上となるように配合することがさらに好ましい。ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率が20モル%未満の場合には、本発明のポリベンザゾール系化合物の導電率が低下して固体高分子電解質の材料として適さないものとなる傾向がある。

ここで、上記のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸は、それら単独だけで使用してもよいが、両者を共重合反応することにより、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の合成に用いてもよい。

また、このとき、上記のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸は、それら両者だけで使用してもよいが、スルホン酸基およびホスホン酸基を含有しない芳香族ジカルボン酸とともに共重合反応することにより、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の合成に用いてもよい。

<ポリベンザゾール系化合物の合成法>

上述の芳香族テトラミン類、芳香族ジアミンジオール類、芳香族ジアミンジチオール類およびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる一種以上の化合物と、芳香族ジカルボン酸およびその誘導体よりなる群から選ばれる一種以上の化合物と（以下、併せて単に原料モノマーと呼称する）を用いて、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を合成する方法は、特に限定されるものではないが、たとえば、J.F.Wolfe, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed., Vol.11, P.601(1988)に記載されるようなポリリン酸を溶媒とする脱水、環化重合により合成することができる。また、ポリリン酸のかわりにメタンスルホン酸／五酸化リン混合溶媒系を用いた同様の機構による重合を適用することもできる。なお、熱安定性の高いポリベンザゾール系化合物を合成するには、一般によく使用されるポリリン酸を用いた重合が好ましい。

さらに、本発明のポリベンザゾール系化合物としてポリベンゾイミダゾール系化合物を得るには、たとえば、適当な有機溶媒中や混合原料モノマー融体の形で
5 5 の反応でポリアミド構造などを有する前駆体ポリマーを合成しておき、その後の
適当な熱処理などによる環化反応で目的のポリイミダゾール構造に変換する方法
なども使用することができる。

また、本発明のポリベンザゾール系化合物を合成する際の反応時間は、個々の
原料モノマーの組み合わせにより最適な反応時間があるので一概には規定できな
いが、従来報告されているような長時間をかけた反応では、スルホン酸基および
10 /またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸などの原料モノマーを含む系
では、得られたポリベンザゾール系化合物の熱安定性が低下してしまう場合もあ
り、この場合には反応時間を本発明の効果の得られる範囲で短くすることが好ま
しい。このように反応時間を短くすることにより、スルホン酸基の量が多いポリ
ベンザゾール系化合物も熱安定性の高い状態で得ることができる。

そして、本発明のポリベンザゾール系化合物を合成する際の反応温度は、個々の
15 原料モノマーの組み合わせにより最適な反応温度があるので一概には規定でき
ないが、従来報告されているような高温による反応では、スルホン酸基および/
またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸などの原料モノマーを含む系で
は、得られたポリベンザゾール系化合物へのスルホン酸基および/またはホスホ
ン酸基の導入量の制御が不能となる場合もあり、この場合には反応温度を本発明
20 の効果の得られる範囲で低くすることが好ましい。このように反応温度を低くす
ることにより、スルホン酸基の量が多いポリベンザゾール系化合物へのスルホン
酸基および/またはホスホン酸基の導入量の制御を可能とすることができる。

また、本発明のポリベンザゾール系化合物の合成後においては繰り返し単位を
構成することになる原料モノマーが複数の種類からなる場合には、該繰り返し単位
25 同士はランダム重合および/または交互的重合により結合していることで、高分
子電解質膜の材料として安定した性能を示す特徴を持つ。

ここで、本発明のポリベンザゾール系化合物をランダム重合および/または交
互的重合の重合形式により合成するには、すべてのモノマー原料を重合初期から
当量性を合わせた配合割合で仕込んでおく方法で作ることが好ましい。

なお、ポリベンザゾール系化合物をランダム重合や交互的重合ではなくブロック重合により合成することもできるが、その際には、当量性をずらした配合割合のモノマー原料の仕込み条件で第一成分のオリゴマーを合成し、さらにモノマー原料を追加して第二成分も含めて当量性が合う形に配合割合を調整した上で重合を行なうことが好ましい。

5 <ポリベンザゾール系化合物の分子量および対数粘度>

本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の分子量は、特に限定されるものではないが、1,000以上であることが好ましく、3,000以上であればより好ましい。また、この分子量は1,000,000以下であることが好ましく、200,000以下であればより好ましい。この分子量が1,000未満の場合には、粘度の低下によりポリベンザゾール系化合物から良好な性質を備えた成形物を得ることが困難となる。また、この分子量が1,000,000を超えると粘度の上昇によりポリベンザゾール系化合物を成形することが困難になる。

15 また、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の分子量は、実質的には濃硫酸中で測定した場合の対数粘度で評価することができる。そして、この対数粘度は0.25以上であることが好ましく、特に0.40以上であればより好ましい。また、この対数粘度は10以下であることが好ましく、特に8以下であればより好ましい。

20 この対数粘度が0.25未満の場合には、粘度の低下によりポリベンザゾール系化合物から良好な性質を備えた成形物を得ることが困難となる。また、この分子量が10を超えると粘度の上昇によりポリベンザゾール系化合物を成形することが困難になる。

25 さらに、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の分子量は、実質的にはメタンスルホン酸中で測定した場合の対数粘度でも評価することができる。そして、この対数粘度は0.1以上であることが好ましく、特に0.3以上であればより好ましい。また、この対数粘度は50以下であることが好ましく、特に30以下であればより好ましい。

この対数粘度が0.1未満の場合には、粘度の低下によりポリベンザゾール系

化合物から良好な性質を備えた成形物を得ることが困難となる。また、この分子量が50を超えると粘度の上昇によりポリベンザゾール系化合物を成形することが困難になる。

＜ポリベンザゾール系化合物の導電率＞

- 5 本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の特徴のひとつは、優れたイオン伝導性を有することであり、特にスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを構成要素として含むポリベンザゾール系化合物（本明細書において、単にスルホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物とも呼称する）はさらに一層優れたイオン伝導性を示す。
- 10 本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、後述する測定方法を用いて導電率を測定した場合（以下、導電率は同様の測定方法で測定するものとする）、80℃、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率（以下、単に導電率と呼称する）が、0.01S/cm以上であることが好ましく、0.02S/cm以上であればより好ましい。また、この導電率は1.0S/cm以下であることが好ましく、0.90S/cm以下であればより好ましい。
- 15

この導電率が0.01S/cm未満の場合には燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料として使用した場合十分なイオン伝導性を得られない傾向があり、

20 この導電率が1.0S/cmを超えるようにするには過大な量のスルホン酸基および／またはスルホン酸基を該ポリベンザゾール化合物に導入せねばならず、その結果燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料として使用した場合十分な耐久性が得られない傾向がある。

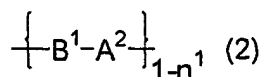
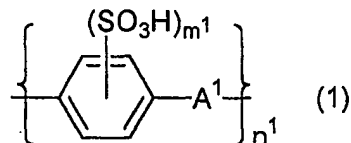
＜スルホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物＞

- 25 また、本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、ベンゾオキサゾール系結合ユニットおよび／またはベンズチアゾール系結合ユニットを含み、かつ、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸ユニットを含み、かつ、導電率が0.02S/cm以上であればより好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料とし

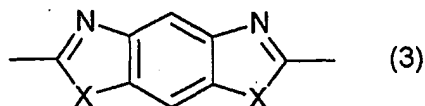
てより好適に使用可能なものとなる。

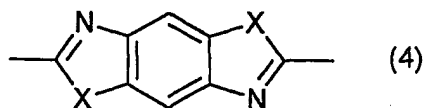
さらに、本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、ベンズオキサゾール系結合ユニットおよび／またはベンズチアゾール系結合ユニットを含み、かつ、分子中に少なくとも1個以上のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、かつ、メタンスルホン酸溶液で測定した対数粘度が0.1 dl/g以上であり、導電率が0.3 S/cm以上であればさらに一層好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてさらに好適に使用可能なものとなる。

そして、本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、下記(1)と式(2)で表わされる結合ユニットを $n^1:1-n^1$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.5 \leq n^1 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とするポリベンザゾール系化合物であればより一層好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてより一層好適に使用可能なものとなる。この場合、 n^1 が0.5未満の場合には、導電率が低下する傾向があるため好ましくない。



ここで、式(1)および式(2)においては、 m^1 は1から4の整数を表わし、 B^1 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^1 および A^2 は下記の式(3)または式(4)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^1 および A^2 は同一であっても異なってもよい。





ここで、式 (3) および式 (4) においては、X は S 原子または O 原子のいずれかを表わす。

また、この場合、式 (1) において、スルホン酸基の一部は、導電率が本発明
 5 における好ましい範囲である限りにおいて、一部がアルカリ金属などの塩の形であってもよい。式 (1) における 2 価の芳香族結合ユニット B^1 としては、特に限定されるものではないが、たとえば、p-フェニレン基、m-フェニレン基、ナフタレン基、ジフェニレンエーテル基、ジフェニレンスルホン基、ビフェニレン基、ターフェニル基、2, 2'-ビス (4-カルボキシフェニレン) ヘキサフル
 10 オロプロパン基などを挙げるができる。

また、これらの 2 価の芳香族結合ユニットの中でも p-フェニレン基が特に好ましい。また、 A^1 及び A^2 は同一であることが好ましく、上記の式 (3) で表される構造であればさらに好ましい。

加えて、この場合、 n^1 は 0.75 以上であればより好ましい。また、 m^1 は 1
 15 または 2 であればさらに好ましい。これらの条件を満たせば、本発明のポリベンザゾール系化合物は、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてさらに一段と好適に使用可能なものとなる。

<ホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物>

また、本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、ホ
 20 スホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを構成要素として含むポリベンザゾール系化合物 (本明細書において、単にホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物とも呼称する) であり、かつ、導電率が 0.001 S/cm 以上であるという条件を満たすことによっても一層好ましいものとなる。この場合においても、本発明のポリベンザゾール系化合物は、優れたイオン伝導性を有す
 25 ることとなり、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料として一層好適に使用可能なものとなる。

この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物に導入し得るホスホン酸基とし

ては、特に限定されるものではないが、たとえば、2, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 5-ビスホスホノテレフタル酸、などのホスホン酸を有する芳香族ジカルボン酸およびこれらの誘導体からなる原料モノマーを用いることにより、ポリベンザゾール系化合物に導入し得るホスホン酸基が挙げられる。また、ホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物のホスホン酸基の構造は、特に限定されるものではないが、ここに示したようなフェニルホスホン酸基型のものが好ましい。

また、本発明のホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、ベンズオキサゾール系結合ユニットを主要な構成要素として含み、かつ、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、かつ、導電率が 0.01 S/cm 以上であればより一層好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてより一層好適に使用可能なものとなる。

なお、本発明のホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、フッ素原子を含有しないことが好ましい。本発明のホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、フッ素原子を含有しなくとも優れた耐久性、耐熱性、耐水性および機械強度を示し得るからであり、また、フッ素原子を含有することは、製造工程を煩雑にする傾向があり、製造コストの面でも不利となる傾向があるからである。さらに、フッ素原子を含有するとメタノールに対する耐性が低下する傾向があり、燃料電池用固体電解質膜としては不利となる傾向がある。なお、下記の本発明のホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物においても同様に、フッ素原子を含有しないことが好ましい。

<有機溶媒への溶解度>

本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、ポリイミダゾール系結合ユニットを構成要素として含み、かつ、スルホン酸基および／またはホスホン基酸を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含むポリベンザゾール系化合物（本明細書において、単にスルホン酸基および／またはホスホン基酸を有するポリイミダゾール化合物とも呼称する）であり、かつ、N-メチルピロリドン（本明細書において、単にNMPとも略称する）への溶解度が5%（w

／w) 以上であり、濃硫酸中で測定した対数粘度が 0.25 dl/g 以上であるという条件を満たすことにより一段と好ましいものとなる。

ここで、ポリベンザゾール系化合物は一般に溶解性が低く、強酸性溶媒にしか溶解しない場合も多い。そして、固体高分子電解質膜を製造する場合、強酸性溶
5 液からの湿式法で膜を作ると、膜構造が不均一になりやすく、安定した性能を維持する固体高分子電解質膜を製造することが難しい。一方、ポリベンザゾール系化合物がNMPを始めとする有機溶媒に可溶性の場合は、乾式法で製膜することができ、均質で、長期にわたり安定した膜性能を示す固体高分子電解質膜を比較的容易に製造することができる。

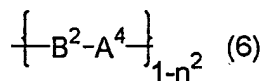
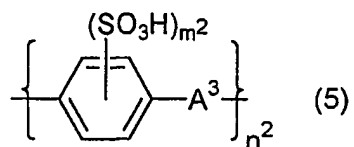
よって、この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、NMPへの溶解性に優れるため、成形性およびイオン伝導性に優れる高分子材料であると言え、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料として一段と好適に使用可能なものとなる。なお、本発明のポリベンザゾール系化合物のNMPへの溶解度が5% (w
10 /w) 未満の場合は、所望の厚みの固体高分子電解質膜を得るために多量の溶媒を必要とするため、膜の均一性が損なわれやすい傾向がある。

また、本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、ベンズオキサゾール系結合ユニットを構成要素として含むポリベンザゾール系化合物（本明細書において、単にポリベンズオキサゾール系化合物とも呼称する）であって、分子中に少なくとも1個以上のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン
20 酸結合ユニットを構成要素として含み、かつ、メタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が 0.1 dl/g 以上であり、40℃でのジメチルスルホキシドへの溶解度が1% (w/w) 以上であるという条件を満たせばさらに一段と好ましい。

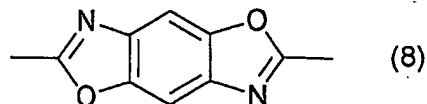
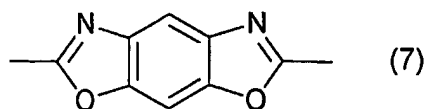
ここで、ジメチルスルホキシドは様々な物質を溶解でき、かつ乾燥によって比較的容易に除去できるため、高分子材料を加工する際に用いるのに適した溶媒の一種である。よって、本発明のポリベンザゾール系化合物が40℃条件下においてジメチルスルホキシドに対して1% (w/w) 以上の溶解度があれば、40℃付近の比較的低温の条件下でゆっくりと乾燥することができ、均質性のある緻密な固体高分子電解質膜を得ることができる。また、本発明のポリベンザゾール系化合物の40℃でのジメチルスルホキシドへの溶解度が1% (w/w) 未満の場合

合は、所望の厚みの固体高分子電解質膜を得るために多量の溶媒を必要とするため、膜の均一性が損なわれやすい傾向がある。また、40℃よりも高温の条件下で本発明のポリベンザゾール系化合物がジメチルスルホキシドに対して溶解したとしても、溶解中にポリベンザゾール系化合物の分解などが起こる傾向があるため好ましくない。

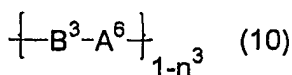
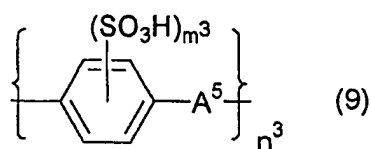
そして、本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、下記の式(5)と式(6)で表わされる結合ユニットを n^2 :($1-n^2$)のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^2 \leq 1.0$ の式を満たし、全スルホン酸基のうちアルカリ金属塩の形であるスルホン酸基は15モル%以下であるポリベンズオキサゾールであるという条件を満たせば、さらに一段と好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、ジメチルスルホキシドへ優れた溶解性を示すことになるため、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてより一層好適に使用可能なものとなる。



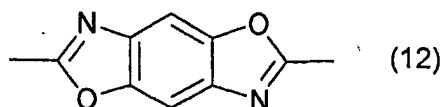
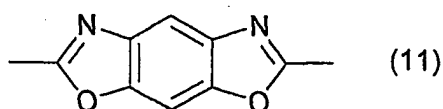
ここで、式(5)および式(6)においては、 m^2 は1から4の整数を表わし、 B^2 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^3 および A^4 は下記の式(7)または式(8)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^3 および A^4 は同一であっても異なってもよい。



- そして、本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、下記(9)と式(10)で表わされる結合ユニットを n^3 :($1-n^3$)のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^3 \leq 1.0$ の式を満たし、全スルホン酸基のうちアルカリ金属塩の形であるスルホン酸基は10モル%以下であるという条件を満たせば、さらに一段と好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、ジメチルスルホキシドへ優れた溶解性を示すこととなるため、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてより一層好適に使用可能なものとなる。



- ここで、式(9)および式(10)においては、 m^3 は1から4の整数を表わし、 B^3 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^5 および A^6 は下記の式(11)または式(12)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^5 および A^6 は同一であっても異なってもよい。



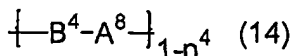
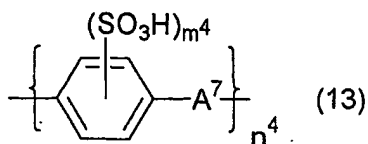
- また、この場合、上述のジメチルスルホキシドへの溶解性に優れたスルホン酸基を有するポリベンズオキサゾール系化合物が、上記の基本的特性に加えて、導電率が 0.3 S/cm 以上であるという条件を満たせば、加工性とイオン伝導性ともに特に優れたポリベンザゾール系化合物となるため、さらに一段好ましいものとなる。

<水浸漬による質量減少>

本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、分子中に
 1. 5 meq / g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有し、2
 5℃の水に72時間浸漬した際の質量の減少（本明細書において、単に水浸漬に
 5 による質量減少とも呼称する）が5%以下であればさらに一層好ましい。この場合、
 本発明のポリベンザゾール系化合物は、水浸漬による質量減少が5%以下である
 ことにより、ポリベンザゾール系化合物の溶解や膨潤による物性低下がなく、燃
 料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてより一層好適に使用可能なもの
 となる。

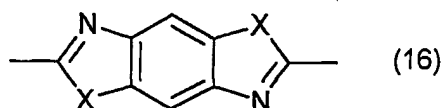
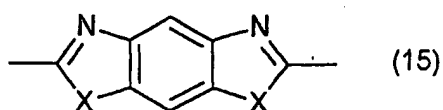
- 10 また、本発明のポリベンザゾール系化合物に低分子成分が含まれる場合には、
 低分子成分は水溶性が大きいため、あらかじめ本発明のポリベンザゾール系化合
 物を水中で再沈して低分子成分を除去しておくことも有用である。

- そして、上述の水浸漬による質量減少が小さいことを特徴とする本発明のポリ
 ベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、下記の式（13）と式
 15 （14）で表わされる結合ユニットを n^4 ：（1 - n^4 ）のモル比で構成要素とし
 て含み、該モル比は0.4 ≤ n^4 ≤ 1.0の式を満たすポリベンザゾール系化合
 物であれば、より一層好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物
 は、耐水性に特に優れるため、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料とし
 てさらに一段と好適に使用可能なものとなる。



20.

ここで、式（13）および式（14）においては、 m^4 は1から4の整数を表
 わし、 B^4 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^7 および A^8 は下記の式（1
 5）または式（16）のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^7 お
 よび A^8 は同一であっても異なってもよい。



ここで、式(15)および式(16)においては、XはS原子またはO原子のいずれかを表わす。

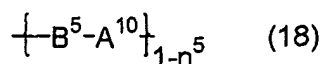
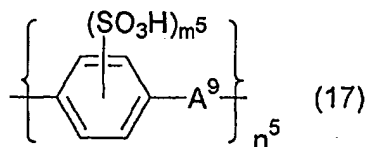
そして、上述の水浸漬による質量減少が小さいことを特徴とする本発明のポリベンザゾール系化合物は、上述の基本的特性に加えて、スルホン酸基を有するポリベンズオキサゾール系および／またはポリベンズチアゾール系化合物であり、導電率が 0.3 S/cm 以上であるという条件を満たせば、より一段と好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、水浸漬による質量減少が小さく、同時に導電率も高いため、耐水性とイオン伝導性とに特に優れたポリベンザゾール系化合物とすることができ、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてより一層好適に使用可能なものとなる。

また、上述の水浸漬による質量減少が小さいことを特徴とする本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、分子中に 1.5 meq/g 以上のスルホン酸基を有することが好ましく、分子中に 2.5 meq/g 以上のスルホン酸基を有すればより一層好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、水浸漬による質量減少が小さく、同時に導電率も高いため、耐水性とイオン伝導性とに特に優れたポリベンザゾール系化合物とすることができ、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてより一層好適に使用可能なものとなる。

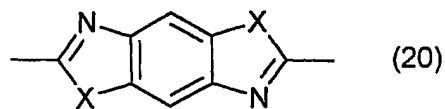
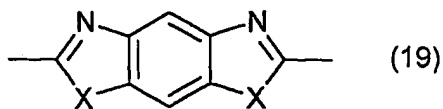
さらに、上述の水浸漬による質量減少が小さいことを特徴とする本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、分子中に 2.5 meq/g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を含有し、 25°C の水浸漬による質量減少が $5\% (\text{w/w})$ 以下であり、 40°C 条件下でのジメチルスルホキシドへの溶解度が $1\% (\text{w/w})$ 以上であればさらに一段と好ましい。

この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、加工性と耐水性とに特に優れたポリベンザゾール系化合物と言うことができ、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてより一層好適に使用可能なものとなる。なお、これらのポリベンザゾール系化合物の中でも、分子中に2.5 meq/g以上のスルホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物が特に好ましい。

そして、上述の耐水性とジメチルスルホキシドへの溶解性を兼ね備えた本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、下記の式(17)と式(18)で表わされる結合ユニットを n^5 :($1-n^5$)のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^5 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする請求項20に記載のポリベンザゾール系化合物であれば、より一層好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、加工性と耐水性に特に優れるため、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてさらに一段と好適に使用可能なものとなる。



ここで、式(17)および式(18)においては、 m^5 は1から4の整数を表わし、 B^5 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^9 および A^{10} は下記の式(19)または式(20)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。また、 A^9 および A^{10} は同一であっても異なってもよい。



ここで、式(19)および式(20)においては、XはS原子またはO原子の

いずれかを表わす。

また、上述の耐水性とジメチルスルホキシドへの溶解性を兼ね備えた本発明のポリベンザゾール系化合物の中でも、導電率が、 0.3 S/cm 以上であるポリベンザゾール系化合物は、加工性と耐水性に加えイオン伝導性においても優れた性能を示すポリベンザゾール系化合物であり、さらに一段と好ましい。

<熱による質量減少>

一般に、芳香族環に結合したスルホン酸基および／またはホスホン酸基は、熱による脱スルホン酸反応および／または脱ホスホン酸反応がおこりやすい。そのため、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ポリマーは熱安定性に劣るものが多い。

また、一般に、イオン伝導性はポリマー中のスルホン酸基および／またはホスホン酸基の量が多いほど高い値を示すが、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリマーにおいては熱分解はスルホン酸基および／またはホスホン酸基の脱離反応で開始するので、スルホン酸基および／またはホスホン酸基の量が多いほど熱分解温度は低下する。現在までのところ、公知の技術でこの問題を十分満足のいく水準で解決できる技術は開示されていないため、固体高分子電解質膜の材料となり得る、イオン伝導性と耐熱性の面でともに優れた高分子材料を得ることが、本技術分野においては未解決の課題として現存している。

一方、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は熱安定性に優れていることが特徴である。すなわち、本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、導電率が 0.01 S/cm 以上であり、熱重量測定（本明細書において、TGAとも略称する）における 200°C 昇温時点の試料質量を基準としたときの3%質量減少温度（本明細書において、単に3%質量減少温度と呼称する）が 370°C 以上であればより一層好ましい。また、この3%質量減少温度が 400°C 以上であればさらに一段と好ましく、 440°C 以上であれば最も好ましい。

この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、イオン伝導性と耐熱性に特に優れるため、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてさらに一段と好適に使用可能なものとなるため、上記の公知技術による未解決の課題を解決す

るものであると言える。

そして、上記の熱安定性に優れた本発明のポリベンザゾール系化合物は、上記の基本的特性に加えて、ホスホン酸基を有するポリベンザゾールであり、3%質量減少温度が400℃以上であるという条件を満たせば、さらに一層好ましい。

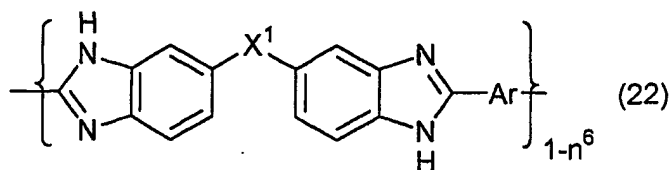
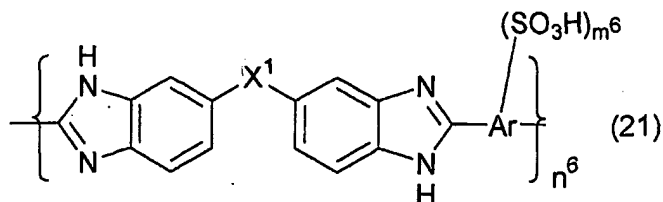
- 5 また、この3%質量減少温度が420℃以上であればさらに一段と好ましく、450℃以上であれば最も好ましい。この場合も、本発明のポリベンザゾール系化合物は、イオン伝導性と耐熱性に特に優れるため、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてさらに一段と好適に使用可能なものとなるため、上記の公知技術による未解決の課題を解決するものであると言える。

- 10 さらに、上記の熱安定性に優れたホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の中でも、NMPへの溶解度が5% (w/w) 以上であるポリベンザゾール系化合物は、なお一層好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、高温時の耐久安定性ととも加工性にも特に優れるため、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてさらに一段と好適に使用可能なものとなる。また、NMPへの優れた溶解度に加えて、このポリベンザゾール系化合物がポリベンズイミダゾール系化合物であればさらに好ましいと言える。

- 15 そして、これら高温時の耐久性と加工性に優れたホスホン酸基含有ポリベンザゾール系化合物が、導電率が0.001 S/cm以上であることを特徴とするポリベンザゾール系化合物であれば、高温時の耐久性と加工性に加えてイオン伝導性にも優れる点においてなお一層好ましいものとなる。

＜スルホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物＞

- これまで述べてきた本発明のポリベンザゾール系化合物の中でも、上記の基本的特性に加えて、スルホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物であって、下記の式(21)と式(22)で表わされる結合ユニットを n^6 ： $(1-n^6)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^6 \leq 1.0$ の式を満たすという条件に適うポリベンザゾール系化合物が最も好ましい。この場合、本発明のポリベンザゾール系化合物は、高温時の耐久安定性ととも耐溶剤性および機械強度にも優れるため、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料としてさらに一段と好適に使用可能なものとなる。



ここで、式(21)および式(22)においては、 m^6 は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{OPhO}-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。

なお、 $n^6=1, 0$ の場合は、本発明のポリベンザゾール系化合物は、すべての繰り返し単位がスルホン酸基を含有するホモポリマーとなる。また、上述の高温時の耐久安定性ととも耐溶剤性および機械強度にも優れるスルホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物においては、 $m^6 \geq 4$ であれば、耐水性を保持しながら高いイオン伝導性を保持することが困難となる。

ここで、本発明のポリベンザゾール系化合物の構成要素として含まれる式(21)、式(22)で示される構造を有するベンズイミダゾール系結合ユニットの原料モノマーとなり得る芳香族テトラミン類としては、特に限定されるものではないが、たとえば、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3, 4-ジアミノフェノキシ)ベンゼンなどおよびその誘導体が挙げられる。これらの誘導体の具体例としては、塩酸、硫酸、リン酸などの酸との塩などを挙げることができる。

ここで、これらの芳香族テトラミン類は、単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。また、これらの芳香族テトラミン類は、必要に応じて塩化すず(II)や亜リン酸化合物など公知の酸化防止剤を含んでいてもよい。

また、式(21)の構造を有するベンズイミダゾール系結合ユニットの原料モノマーとなり得るスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸としては、特に限定されるものではなく、芳香族系ジカルボン酸中に1個から4個のスルホン酸基を含有する化合物を使用することができる。

- 5 具体例としては、2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジカルボキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、4, 6-ジカルボキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 2'-ジスルホ-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸などのスルホン酸を有する芳香族ジカルボン酸およびこれらの誘導体を挙げるることができる。これらの誘導体の具体例
- 10 としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩や、アンモニウム塩などを挙げるることができる。

- ここで、これらのスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸はそれら単独で用いてもよいが、式(22)の構造を有するベンズイミダゾール系結合ユニットの原料モノマーとなり得るスルホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸とともに共
- 15 重合の形で反応させて、本発明のポリベンザゾール化合物を合成することができる。

- ここで、これらのスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸とともに本発明のポリベンザゾール化合物の合成に使用できるスルホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸としては、特に限定されるものではないが、たとえば、テレフタル酸、
- 20 イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ターフェニルジカルボン酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどのポリエステル原料として報告されている一般的な芳香族ジカルボン酸を使用することができる。

- 25 また、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の純度は特に限定されるものではないが、98%以上が好ましく、99%以上であればより好ましい。スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸を原料モノマーとして重合されたポリイミダゾール系化合物は、スルホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸を用いた場合に比べて、重合度が低くなる傾向が見られるため、スルホン酸基を有する芳香族ジ

カルボン酸はできるだけ純度が高いものを用いることが好ましいからである。

さらに、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸とともにスルホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸を使用する場合、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸を全芳香族ジカルボン酸中の20モル%以上とすることで、本発明のスルホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の、燃料電池に用いる固体高分子電解質膜に使用する材料としての優れた効果を明確にすることができる。そして、本発明のスルホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物の、前記の効果をきわだった形で引き出すためには、スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸を全芳香族ジカルボン酸中の50モル%以上とすることがより好ましい。

繰返しになるが、上記の本発明のスルホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物は、耐久性、耐溶剤性、機械的特性に優れている。たとえば、耐久性としては熱水中での加水分解による分子量低下が少なく、耐溶剤性としては酸性水溶液中での膨潤も少なく、機械的特性としては膜厚の薄い膜として取扱っても破断などの心配がないという面で優れている。

＜樹脂組成物＞

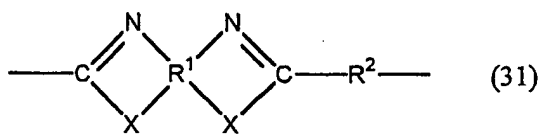
本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、樹脂組成物中に単独で主成分として配合しても、得られた樹脂組成物は燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料として好適に使用可能である。しかし、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は単独での使用に限られるわけではなく、イオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物とともに主成分として配合しても同様に、得られた樹脂組成物は燃料電池に用いる固体高分子電解質膜の材料として好適に使用可能である。

ここで、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物とともに配合し得る、イオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物（本明細書において、単にイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物とも呼称する）とは、芳香族ポリオキサゾール類、芳香族ポリチアゾール類、芳香族ポリイミダゾール類およびそれらが混在する組成物やそれらの共重合体を言うものとする。

すなわち、本発明の樹脂組成物は、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物とイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物を含有する。なお、本発明の樹脂組成物は、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物単独からなる

5 樹脂組成物も含むものとする。

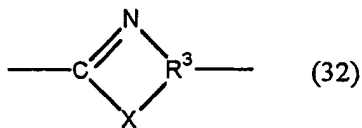
本発明の樹脂組成物に配合し得るイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物は、一般的には、下記の式(31)のような構造の繰り返し単位を構成要素として含むポリベンザゾール系化合物である。



10 ここで、式(31)において、 R^1 はアゾール環を形成できる4価の芳香族結合ユニットを示し、XはO原子、S原子またはNH基を表す。また、 R^2 は二価の芳香族結合ユニットを示す。そして、 R^1 および R^2 はいずれも芳香族環の単環であっても、複数の芳香族環の結合体あるいは縮合環であってもよく、安定な置換基を有していてもよい。さらに、 R^1 および R^2 はいずれもその芳香族環中にN

15 原子、S原子、O原子などが存在するヘテロ環構造を有していてもかまわない。

また、本発明の樹脂組成物に配合し得るイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物は、下記の式(32)で示すような構造を有する繰り返し単位としても示すことができる。



20 ここで、式(32)において、XはO原子、S原子またはNH基を表す。また、 R^3 はアゾール環を形成できる三価の芳香族結合ユニットを示す。

そして、本発明の樹脂組成物に配合し得るイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物は、式(31)および式(32)の両方で示される構造の結合ユニットからなる繰り返し単位をともに構成要素として含むポリベンザゾール系化合物

物であってもよい。

本発明の樹脂組成物に配合し得るイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物としては、特に限定されるものではないが、たとえば、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスオキサゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスオキサゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスチアゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスチアゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスイミダゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスイミダゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { 2, 2' - (p-フェニレン) -6, 6' -ビベンズオキサゾール}、ポリ { 2, 2' - (m-フェニレン) -6, 6' -ビベンズオキサゾール}、ポリ { 2, 2' - (p-フェニレン) -6, 6' -ビベンズチアゾール}、ポリ { 2, 2' - (m-フェニレン) -6, 6' -ビベンズチアゾール}、ポリ { 2, 2' - (p-フェニレン) -6, 6' -ビベンズイミダゾール}、ポリ { 2, 2' - (m-フェニレン) -6, 6' -ビベンズイミダゾール}、ポリ (2, 6-ベンズオキサゾール)、ポリ (2, 5-ベンズオキサゾール)、ポリ (2, 6-ベンズチアゾール)、ポリ (2, 5-ベンズチアゾール)、ポリ (2, 6-ベンズイミダゾール)、ポリ (2, 5-ベンズイミダゾール) などを挙げることができる。

そして、これらの化合物の中でも、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスオキサゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスオキサゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 5, 4-d'] ビスチアゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ { (ベンズ [1, 2-d : 4, 5-d'] ビスチアゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン}、ポリ (2, 6-ベンズオキサゾール)、ポリ (2, 5-ベンズオキサゾール)、ポリ (2, 6-ベンズチアゾール)、ポリ (2, 5-ベンズチアゾール) などが、本発明の樹脂組成物に配合し得るイオン性基を有さないポリベンザゾール

ル系化合物としては特に好ましい。

- 本発明の樹脂組成物に配合し得るイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物の重合度は、メタンスルホン酸中で測定した場合の対数粘度が0.5 dl/g以上となるような重合度であることが好ましく、1 dl/g以上となるような重合度であればより好ましい。また、この重合度は、上記の対数粘度が50 dl/g以下となるような重合度であることが好ましく、30 dl/g以下となるような重合度であればより好ましい。上記の対数粘度が0.5 dl/g未満となるような重合度である場合には、樹脂組成物の成形性や機械特性が低下する傾向があり、上記の対数粘度が50 dl/gを超えるような重合度である場合には、樹脂組成物の加工性が低下する傾向がある。

- 本発明の樹脂組成物における、イオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物の含有量は、樹脂組成物全体の質量に対して1質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であればより好ましい。また、この含有量は99質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であればより好ましく、30質量%以下であれば最も好ましい。この含有量が1質量%未満の場合には、成形性や機械特性が低下する傾向があり、この含有量が99質量%を超えると本来の目的である高分子電解質としての特性が低下する傾向がある。

- 本発明のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物とイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物を混合する方法としては、公知の任意の方法を用いることができる。たとえば、両者を適当な溶媒に溶解して混合したり、熔融混練したり、粉碎して混合したりすることなどができるが、これらに限定されるものではない。

- これらの混合方法の中でも、製造工程の簡便性、製造コストおよび品質を考慮すれば、両者を溶媒に溶解して混合する方法が好ましい。具体的には、両者を溶解した溶液を混合してもよいし、一度に両者を混合して溶解してもよい。

この場合、両者を溶解する溶媒としては、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホンアミドなど非プロトン極性溶媒や、ポリリン酸、メタンスルホン酸、硫酸、トリフルオロ酢酸などの強酸を用いることができるがこれらに限

定されるものではない。また、これらの溶媒は単独で用いてもよいが、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。さらに、両者の溶解性を向上させる手段として、両者を溶解する溶媒として、臭化リチウム、塩化リチウム、塩化アルミニウムなどのルイス酸を有機溶媒に添加したものをを用いてもよい。

- 5 上記の溶液中における、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物とイオン性基を有さないポリベンザゾール系化合物との濃度の合計は、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であればより好ましい。また、この濃度の合計は、30質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であればより好ましい。この濃度の合計が0.1質量%
- 10 量%未満の場合には、樹脂組成物の成形性が低下する傾向があり、この濃度の合計が30質量%を超えると樹脂組成物の加工性が低下する傾向がある。

＜樹脂成形物＞

本発明の樹脂成形物は、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する。

- 15 すなわち、本発明の樹脂成形物は、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物またはその樹脂組成物を溶解させた溶液を、押し出し、紡糸、圧延、キャストなど任意の公知の成形方法により繊維やフィルムなどの形状に成形することにより製造することができる。

- 20 なお、これらの成形方法の中でも、本発明の樹脂組成物を適当な溶媒に溶解した溶液から成形する方法が好ましい。したがって、本発明の樹脂成形物は本発明の樹脂組成物から成形される以上、必然的に本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有することとなる。

- 25 ここで、本発明の樹脂組成物を溶解する溶媒としては、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルホスホンアミドなどの非プロトン極性溶媒や、ポリリン酸、メタンスルホン酸、硫酸、トリフルオロ酢酸などの強酸から適切なものを選ぶことができるが、特にこれらに限定されるものではない。

また、これらの溶媒は、単独で用いてもよいが、可能な範囲で複数を混合して

使用してもよい。また、本発明の樹脂組成物の溶解性を向上させる手段として、臭化リチウム、塩化リチウム、塩化アルミニウムなどのルイス酸を有機溶媒に添加したものを溶媒としてもよい。

5 ここで、溶液中の本発明の樹脂組成物の濃度は0.1質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であればより好ましい。また、この濃度は30質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であればより好ましい。この濃度が0.1質量%未満の場合には、樹脂成形物の成形性が低下する傾向があり、この濃度が30質量%を超えると、樹脂成形物の加工性が低下する傾向がある。

10 さらに、本発明の樹脂組成物を含有する溶液から樹脂成形物を得る方法としては、公知の成形方法を用いることができる。たとえば、加熱、減圧乾燥、樹脂組成物を溶解する溶媒と混和できるが樹脂組成物がほとんど溶解できない非溶媒への浸漬などによって、溶媒を除去しスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物を含有する樹脂成形物を得ることができる。

15 ここで、本発明の樹脂組成物を溶解させる溶媒が有機溶媒の場合は、加熱または減圧乾燥で溶媒を留去させることが好ましい。この溶媒が強酸の場合には、水、メタノール、アセトンなどに浸漬することが好ましい。この際、必要に応じて他の樹脂組成物と複合された形で繊維やフィルムに成形することもできる。たとえば、溶解性挙動が類似するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物と組み
20 み合わせると、良好な成形をするのに都合がよい。

<固体高分子電解質膜>

本発明の固体高分子電解質膜は、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する。

25 本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、イオン伝導性に優れているため、フィルム、膜状にして燃料電池などのイオン交換膜として使用するのに適している。よって、本発明の固体高分子電解質膜もイオン伝導性に優れ、燃料電池などのイオン交換膜として使用するのに適している。

また、本発明の固体高分子電解質膜は、本発明のスルホン酸基および／または

ホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物を成形することにより得ることができる。

- ここで、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物を主成分とする膜を成形する好ましい方法は、本発明の樹脂組成物を含有する溶液からのキャストである。キャストした溶液から上記のように溶媒を除去してスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物を含有する膜を得ることができる。

- この場合、溶媒の除去は、乾燥することが膜の均一性からは好ましい。また、樹脂組成物や溶媒の分解や変質をさけるため、減圧下でできるだけ低い温度で乾燥することが好ましい。キャストする基板には、ガラス板やテフロン板などを用いることができる。溶液の粘度が高い場合には、基板や溶液を加熱して高温でキャストすると溶液の粘度が低下して容易にキャストすることができる。

- また、この場合、キャストする際の溶液の厚み（本明細書において、単にキャスト厚とも呼称する）は特に制限されないが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上であればより好ましい。また、この厚みは $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。この厚みが $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合には、キャストした溶液から得られる膜が形態を保てなくなる傾向があり、この厚みが $1000\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、不均一な膜ができやすくなる傾向がある。

- さらに、この溶液のキャスト厚を制御する方法としては、公知の制御方法を用いることができる。たとえば、特に限定されるものではないが、アプリケーション、ドクターブレードなどを用いてキャスト厚を一定にしたり、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にして溶液の量や濃度でキャスト厚を一定に制御することができる。

そして、このようにしてキャストした溶液の溶媒の除去速度を調整することでより均一な膜を得ることができる。たとえば、加熱する場合には最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水などの非溶媒に浸漬する場合には、溶液を空気中や不活性ガス中に適当な時間放置しておくなどして

ポリマーの凝固速度を調整することができる。

また、本発明の固体高分子電解質膜は、目的に応じて任意の膜厚にすることができるが、イオン伝導性の面からはできるだけ薄いことが好ましい。具体的には 200 μm 以下であることが好ましく、50 μm 以下であることがさらに好ましく、20 μm 以下であることが最も好ましい。

一方、本発明の固体高分子電解質膜は、目的に応じて任意の膜厚にすることができるが、機械強度の面からはできるだけ厚いことが好ましい。具体的には 5 μm 以上であることが好ましく、10 μm 以上であることがさらに好ましく、20 μm 以上であることが最も好ましい。

本発明による膜は、耐久性、耐溶剤性、機械的特性に優れている。例えば、耐久性としては高温での劣化が少なく、耐溶剤性では酸性水溶液中での膨潤も少なく、機械的特性では膜厚の薄い状態でも膜の取り扱いで破断などの心配がないものである。さらに、本発明のポリマー構造を主成分にすることにより、本発明のイオン交換膜と電極との接合体を作製するときのバインダー樹脂等の塗料として利用することもできる。

<本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体>

本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物は、固体高分子電解質膜とその両面に接合された電極触媒層とで構成される固体高分子電解質／電極触媒層複合体において、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層の構成成分として好適に使用することができる。

このとき、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、イオン伝導性の面からは、分子中に少なくとも 1.5 meq/g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン基を有することが好ましく、2.5 meq/g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン基を有すれば特に好ましい。

本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体は、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層が本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有していることが特徴である。

また、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体においては、該固体高分子電解質膜および電極触媒層の両者が本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を主成分していることが好ましい。

- 5 また、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体においては、該固体高分子電解質膜と電極触媒層とを接着させるバインダーが本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有していればさらに好ましい。

- 10 ここで、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する上記のバインダーのメタンスルホン酸中における対数粘度は、 0.1 dl/g 以上であることが好ましく、 0.3 dl/g 以上であればさらに好ましい。また、この対数粘度は、 30 dl/g 以下であることが好ましく、 25 dl/g 以下であればさらに好ましい。

- 15 本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体においては、固体高分子電解質膜としては、デュポン社製の「ナフィオン（登録商標）」、ダウケミカル社製の「ダウ膜」、旭硝子社製の「フレミオン（登録商標）」、旭化成社製の「アシプレックス（登録商標）」、ゴアテックス社製の「ゴアセレクト（登録商標）」などの既存のパーフルオロカーボンスルホン酸系の高分子電解質や、スルホン化ポリエーテルスルホンやスルホン化ポリエーテルケトン、リン酸や硫酸などの強酸を含浸したポリベンズイミダゾール、および本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する高分子電解質を好適に使用することができる。また、これらの高分子電解質膜としては、イオン伝導性が大きく損なわれない範囲であれば、これらの高分子電解質を複数含む固体高分子電解質膜を用いることもできる。

- 25 また、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体において用いる高分子電解質膜としては、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物以外のポリマーを混合して作成された固体高分子電解質膜を用いてもよい。混合するポリマーとしては、ポリアゾール系のポリマーが相溶性に優れるため好ましい。

そして、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体において用いる高分子電解質膜は、各種高分子電解質を含有する樹脂組成物を、溶液に溶解してキャストした後乾燥あるいは非溶媒に浸漬して溶媒を除去したり、このような溶液や樹脂組成物の熱プレスやロール、押し出しによる成型など、公知の任意の成形方法によって得ることができる。

ここで、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体において用いる固体高分子電解質膜の厚みは $5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、この厚みは $300\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。

本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体において用いる固体高分子電解質膜を成形する際には、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物を溶媒に溶解して成形することが好ましい。

この場合に、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物を溶解するのに適する溶媒としては、特に限定されるものではないが、たとえば、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホンアミドなどの非プロトン性極性溶媒や、塩化アルミニウム、塩化リチウム、臭化リチウムなどのルイス酸を添加したニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物や、ポリリン酸、硫酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、クロロスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの強酸などが挙げられる。また、これらの溶媒は単独で使用してもよいが、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体において用いる固体高分子電解質膜の特性に悪影響を及ぼさない範囲で複数を混合して使用してもよい。

さらに、これらの溶媒の中でも、ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶媒が好ましい。そして、非プロトン性極性溶媒は、ポリマーの溶解性と溶液の安定性を向上させるために、塩化アルミニウム、塩化リチウム、臭化リチウムなどのルイス酸を添加してもよい。また、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンズオキサゾールやポリベンズチアゾールのスルホ

ン酸基および／またはホスホン酸基の含有量が多いと非プロトン性極性溶媒への溶解性が高まるためにより好ましい。

本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体は、固体高分子電解質膜に触媒金属と結着材とをホットプレスしたり、市販のガス拡散電極に本発明のスルホン酸基およびまたはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物をはじめとする高分子電解質を噴霧したり塗布したりして浸透させたもので前記の固体高分子電解質膜を挟んで接合したりすることにより得ることができる。

また、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体は、テフロン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂フィルムに、前記の高分子電解質と触媒とを溶媒に均一に分散したペーストを塗布乾燥の繰り返しによって積層したものを、触媒層を内側にして固体高分子電解質膜を挟みホットプレスして接合することによっても得ることができる。

また、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体は、前記の高分子電解質と触媒とを溶媒に均一に分散したペーストを、刷毛、筆、アプリケーション、噴霧、印刷などの方法によって固体高分子電解質膜に塗布した後に、溶媒を乾燥させて接合することによっても得ることができる。また、このようなペーストでカーボンペーパーなどの電極材と高分子電解質膜とを接合しても得ることができる。なお、これらの方法においては、あらかじめイオン性基をNaなどのアルカリ金属塩としておいてから行ない、接合後の酸処理によってもとの酸に戻すことをしてもよい。またスパッタリングなどによって固体高分子電解質膜に直接触媒を接合することもできる。

さらに、高分子電解質として本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を用いる場合は、前記の溶媒を使用することができる。この際、溶液あるいはペースト中の高分子電解質の濃度は0.1質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であればより好ましい。また、この濃度は30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であればより好ましい。

本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体においては、該電極触媒層に用いる触媒としては、触媒金属の微粒子を担持した導電性材料が好ましく、そ

の他の成分を含んでいてもよい。この触媒金属は白金を主成分とする貴金属であることが好ましく、ロジウム、パラジウム、金、銀、イリジウム、ルテニウムなどの他の金属を含んでいてもよい。

また、この触媒の粒径は1 nm以上であることが好ましく、5 nm以上であればより好ましい。そして、この触媒の粒系は50 nm以下であることが好ましく、30 nm以下であればより好ましい。

さらに、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体に用いる電極触媒層においては、高分子電解質に対する触媒の量は50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であればより好ましい。また、この触媒の量は1,000質量%以下であることが好ましく、500質量%以下であればより好ましい。

本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体に用いる電極触媒層におけるその他の成分としては、特に限定されるものではないが、たとえば、結着材としてポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレンコポリマーなどが挙げられる。

本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体に用いる電極触媒層を成形するためのホットプレスの条件は、使用する材料によって適当な条件を選ぶことができるが、良好な成形性を得るためには、ホットプレスの温度は100℃以上であることが好ましく、150℃以上であればより好ましい。また、ホットプレスの温度は300℃以下であることが好ましく、250℃以下であればより好ましい。そして、ホットプレスの圧力は1 MPa以上であることが好ましく、2 MPa以上であればより好ましい。また、ホットプレスの圧力は10 MPa以下であることが好ましく、7 MPa以下であればより好ましい。

<実施例>

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、本明細書において、各種測定および評価は次のように行った。

(i) 濃硫酸中における溶液の対数粘度の測定

試料ポリマーを0.5 g/dlの濃度となるように濃硫酸に溶解し、30℃の

恒温槽中でオストワルド粘度計を用いて粘度測定を行い、対数粘度 $[\ln(t_a/t_b)]/c$ を求めて評価した (t_a は試料溶液の落下秒数、 t_b は溶媒のみの落下秒数、 c はポリマー濃度 (g/dl))。

(i i) メタンスルホン酸中における溶液の対数粘度の測定

- 5 試料ポリマーを $0.05 g/dl$ の濃度となるようにメタンスルホン酸に溶解し、 $25^\circ C$ 条件下でウベローデ粘度計を用いて測定し、上記と同様の計算式から対数粘度を求めて評価した。

(i i i) イオン伝導性の測定

- 自作測定用プローブ (テフロン製) 上で短冊状膜試料の表面に白金線 (直径 :
10 $0.2 mm$) を押しあて、 $80^\circ C$ 、 $95\% RH$ の恒温、恒湿オープン (株式会社ナガノ科学機械製作所、LH-20-01) 中に試料を保持し、白金線間の $10 kHz$ における交流インピーダンスを SOLARTRON 社 1250 FREQUENCY RESPONSE ANALYSER により測定した。極間距離を変化させて測定し、極間距離と抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により
15 膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出した。

導電率 $[S/cm] = 1 / \text{膜幅} [cm] \times \text{膜厚} [cm] \times \text{抵抗極間勾配} [\Omega/cm]$

(i v) N-メチルピロリドンへの溶解度の測定

- 50 ml フラスコに N-メチルピロリドン $10.00 g$ および試料ポリマー $0.50 g$ を取り、 $170^\circ C$ のオイルバス中で窒素雰囲気下で 3 時間攪拌し、 $1 G 2$ のガラスフィルターで濾過した。目視によりフィルター上に残留物が認められなければ溶解度が 5% 以上であると判定した。

(v) ジメチルスルホキシドへの溶解度の測定

- 50 ml フラスコにジメチルスルホキシド $10.00 g$ および試料ポリマー $0.10 g$ を取り、 $40^\circ C$ のオイルバス中で窒素雰囲気下で 3 日間攪拌し、 $1 G 2$ のガラスフィルターで濾過した。目視によりフィルター上に残留物が認められなければ溶解度が 1% 以上であると判定した。

(v i) 水浸漬による質量減少の測定

試料ポリマー $100 mg$ を $10 ml$ のイオン交換水に $25^\circ C$ で 3 日間浸漬し、

1 G 2 のガラスフィルターで残留物を濾過した。濾過後、フィルターを 80℃で一晩減圧乾燥し、濾過前後の質量から、残留物の質量を求め、質量減少率を求めた。

(v i i) 耐熱水性の評価

- 5 沸騰水中に膜試料を 1 時間浸漬した際に、膨潤や溶解などで膜の形態が変化しないかを目視で判定した。

(v i i i) 耐久性の評価

- 10 試料ポリマーを溶封したアンプル中で 100℃の水中に浸漬して 3 日間放置し、処理前後の溶液の対数粘度を上記のようにして測定し、対数粘度の測定値の変化から耐久性の評価を行った。

(i x) TGA による 3% 質量減少温度の測定

- 15 TGA による測定は、(株) 島津製作所製 TGA-50 を用い、実質的に塩を形成していないスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有するポリマーとなっている試料約 5 mg についてアルゴン雰囲気下で測定した。昇温は 10℃/分
で 150℃にした後 30 分保持して試料中の水分を除去し、さらに 10℃/分で 600℃まで測定した。200℃昇温時点の試料質量を基準にその質量の 3% が減少した時点の温度を 3% 質量減少温度と定義して求めた。

(x) IR スペクトルの測定

- 20 分光器として B i o r a d 社 F T S-40、顕微鏡として B i o r a d 社 U M A-300A を用いて、顕微透過法により試料ポリマーの IR スペクトルを測定した。

<実施例 1>

- 25 まず、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン (略称: TAS、純度 99%) 1.500 g (5.389×10^{-3} mol に相当)、2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸モノナトリウム (略称: STA、純度 99%) 1.445 g (5.389×10^{-3} mol に相当)、ポリリン酸 (五酸化リン含量 75 質量%) 20.48 g (五酸化リンとして 0.1082 mol に相当)、五酸化リン 16.41 g (0.1156 mol に相当) を重合容器に量り取った。

次に、重合容器内に窒素を流し、オイルバス上でゆっくり攪拌しながら 10

0℃まで昇温した。続いて、100℃で1時間保持した後、150℃に昇温して1時間、200℃に昇温して4時間重合した。重合終了後、放冷した後、水を加えて重合物を取り出し、家庭用ミキサーを用いてpH試験紙が中性になるまで水洗を繰り返した。得られたポリマーは80℃で終夜減圧乾燥した。

- 5 得られたポリマーの濃硫酸中における対数粘度は、1.35 dl/gを示した。また、得られたポリマーのIRスペクトルを測定した結果を図1に示す。図1に示すIRスペクトルの結果より、本発明におけるスルホン酸基が導入されたポリベンズイミダゾールであることがわかる。

- 次に、得られたポリマー400mgとNMP4mlと混合して攪拌しながら、
10 オイルバス上で170℃に加熱して溶解させた。続いて、得られた溶液をホットプレート上でガラス板上に約200μm厚となるように流延し、NMPを蒸発させた。そして、得られたフィルムをガラス板からはがし、80℃で終夜減圧乾燥し、その後アセトン浸漬することで溶媒を除いてイオン伝導性の測定に用いる膜を作製した。

- 15 次いで、得られた膜のTGA測定を行った。このとき得られたTGA測定のチャートを図2に示す。図2の結果より、3%質量減少温度は462℃であることがわかる。

- また、得られた膜の80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.018 S/cmを示し、測定したイオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保った。さらに、得られた膜を沸騰水中に1時間浸漬したが、形態の変化は認められなかった。
20 また、100℃の水中で3日間浸漬処理したあとの対数粘度は1.37 dl/gであり、処理前との変化は認められなかった。また厚さ10μm程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。

上記の各種測定結果および評価結果を表1にまとめる。

表 1

ポリマー組成 (モル比)		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)*2	3%質量 減少温度 (°C)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
TAS	STA					
50	50	1.35	1.37	462	0.018	変化なし

* 1 : 濃硫酸中で測定した対数粘度

* 2 : 熱水浸漬保管後の対数粘度

* 3 : 熱水浸漬後の目視評価

5. <実施例 2>

STAのかわりにSTAとテレフタル酸（略称：TPA）の混合比を変えて、合計で $5.389 \times 10^{-3} \text{mol}$ になるようにして仕込む以外は、実施例1と同様にしてポリマーを重合し、膜を作製して、各種測定および各種評価を行った。

各種測定および各種評価の結果、イオン伝導度はいずれの試料とも長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ10 μm 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表2に示す。

表 2

ポリマー組成 (モル比)		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)*2	3%質量 減少温度 (°C)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
TPA	STA					
34	66	1.33	1.29	478	0.015	変化なし
66	34	1.42	1.42	485	0.002	変化なし

* 1 : 濃硫酸中で測定した対数粘度

15 * 2 : 熱水浸漬保管後の対数粘度

* 3 : 熱水浸漬後の目視評価

<実施例 3>

STAのかわりに3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸モノナトリウム（略称：SIA、純度98%）を用いる以外は、実施例1と同様にしてポリマーを重合し、膜を作製して、各種測定および各種評価を行った。

このとき、TPA/SIA=66/34となるように仕込比率を調整した場合

における、得られたポリマーのIRスペクトルを図3に示す。図3に示すIRスペクトルの結果より、本発明におけるスルホン酸基が導入されたポリベンズイミダゾールであることがわかる。

- 5 各種測定および各種評価の結果、イオン伝導度はいずれの試料とも長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ10 μm 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表3に示す。

表 3

ポリマー組成 (モル比)		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)*2	3%質量 減少温度 ($^{\circ}\text{C}$)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
TPA	SIA					
0	100	2.11	2.09	466	0.012	変化なし
34	66	1.09	1.07	417	0.0046	変化なし
66	34	1.46	1.41	432	0.0024	変化なし

*1：濃硫酸中で測定した対数粘度

- 10 *2：熱水浸漬保管後の対数粘度

*3：熱水浸漬後の目視評価

<実施例4>

- 重合時に塩化すず(II)をTASに対して1モル%になるように加えてポリマーを得ること以外は、実施例3と同様にしてポリマーを重合し、膜を作製して、
15 各種測定および各種評価を行った。

各種測定および各種評価の結果、イオン伝導度はいずれの試料とも長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ10 μm 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表4に示す。

表 4

ポリマー組成 (モル比)		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)*2	3%質量 減少温度 (°C)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
TPA	SIA					
34	66	1.22	1.23	422	0.0041	変化なし
66	34	1.48	1.46	429	0.0031	変化なし

* 1 : 濃硫酸中で測定した対数粘度

* 2 : 熱水浸漬保管後の対数粘度

* 3 : 熱水浸漬後の目視評価

5 <比較例 1>

STAのかわりにTPA 0.895 g (5.39×10^{-3} mol) 相当)を用いて重合したこと以外は、実施例 1 と同様にしてポリマーを重合し、膜を作製して、各種測定および各種評価を行った。

10 各種測定および各種評価の結果、硫酸中における対数粘度 2.11 dl/g のポリマーが得られた。また、得られた膜を沸騰水中に 1 時間浸漬したが、形態の変化は認められず、100°C 水中で 3 日間浸漬処理したあとの対数粘度は 2.06 であり、処理前との変化は認められなかった。さらに、80°C、95%RH におけるイオン伝導度を測定したが、実質的にイオンが流れる挙動をとらえることはできなかった。なお、厚さ 10 μm 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価

15 において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表 5 に示す。

表 5

ポリマー組成 (モル比)		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)*2	3%質量 減少温度 (°C)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
TAS	TPA					
50	50	2.11	2.06	548	測定限界 以下	変化なし

* 1 : 濃硫酸中で測定した対数粘度

* 2 : 熱水浸漬保管後の対数粘度

* 3 : 熱水浸漬後の目視評価

20 <実施例 5>

TAS を 1.05 g (3.773×10^{-3} mol)、TPA を 0.598 g

- ($3.557 \times 10^{-3} \text{mol}$) として重合した後、重合液をいったん冷却してからさらにTASを0.45g ($1.616 \times 10^{-3} \text{mol}$)、STAを0.491g ($1.832 \times 10^{-3} \text{mol}$) 追加し、もう一度重合反応を行なって、TPA/STA=66/34の比率を満たすようなブロック性共重合体を合成したこと以外は、実施例1と同様にしてポリマーを重合し、膜を作製して、各種測定および各種評価を行った。

- 各種測定および各種評価の結果、得られたポリマーの濃硫酸中における対数粘度は0.86 dl/gであり、実施例1と同様の方法で膜を作製することができたが、80℃、95%RHにおけるイオン伝導度は0.0003 S/cmと同一共重合比の実施例2のポリマーに比べ一桁小さい値を示した。なお、厚さ10 μm程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表6に示す。

表6

ポリマー組成 (モル比)		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)*2	3%質量 減少温度 (℃)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
TPA	STA					
66	34	0.86	0.84	461	0.0003	変化なし

*1：濃硫酸中で測定した対数粘度

- *2：熱水浸漬保管後の対数粘度

*3：熱水浸漬後の目視評価

<実施例6>

- TASのかわりに3,3'-ジヒドロキシベンジジン(略称:HAB)を用い、芳香族ジカルボン酸成分をSTAまたはSIAとすること以外は、実施例1と同様にして、各種ポリマーを重合して合成した。図4に、TPA/SIA=34/66におけるポリマーのIRスペクトルを示す。図4に示すIRスペクトルの結果より、本発明におけるスルホン酸基が導入されたポリベンズオキサゾールであることがわかる。

- 次いで、合成したポリマー試料0.12gにメタンスルホン酸1.8gを加えて、数時間マグネティックスターラーで攪拌して溶解し、ポリ{(ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビスオキサゾール-2,6-ジイル)-1,4-フェニ

レン} の 1% (w/w) メタンスルホン酸ドーブ (固有粘度 2.4 dl/g) を 3 g 加えて、さらに数時間攪拌し均一溶液とした。

- そして、得られた溶液をホットプレート上でガラス板上に約 225 μ m 厚となるように流延し、1 時間室温で放置した後、水中にガラス板を浸した。その後、
- 5 水を時々交換し、数日水浸漬を続けた。浸漬後、フィルムを取り出し、周りを固定して収縮を押さえながら風乾した。最後に減圧乾燥機により 80℃ 終夜乾燥することでイオン伝導性の測定に用いる膜を作製した。

- 得られたポリマーおよび膜を用いて各種測定および各種評価を行なった結果、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好
- 10 に保たれていた。また厚さ 10 μ m 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表 7 に示す。

表 7

ポリマー組成 (モル比)			ポリマーの性能評価		膜の性能評価
			対数粘度 *1 (dl/g)	3%質量 減少温度 (℃)	イオン 伝導性 [S/cm]
TPA	SIA	STA			
0	100	0	0.60	404	0.10
34	66	0	0.82	401	0.048
66	34	0	0.98	424	0.013
0	0	100	0.88	393	0.12
34	0	66	0.51	398	0.071
66	0	34	0.56	409	0.028

*1 : 濃硫酸中で測定した対数粘度

<実施例 7>

- 15 200 ml ガラス製セパラブルフラスコに、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 (略称: DAR) 9.063 g (4.254×10^{-2} mol に相当)、
- 2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸モノナトリウム (略称: STA) 11.408 g (4.254×10^{-2} mol に相当)、ポリリン酸 (五酸化リン含量 84 質量%) 43.86 g (五酸化リンとして 0.2596 mol に相当)、五酸
- 20 化リン 14.49 g (0.01021 mol に相当) を秤量し、窒素気流下 70℃ で 0.5 時間、120℃ で 5 時間、135℃ で 19 時間、165℃ で 18 時間、190℃ で 7 時間の順に攪拌しながらオイルバス中で加熱すると、黒緑色で不透明の曳糸性のあるドーブが得られた。得られたドーブをイオン交換水中に投

入し、pH試験紙が中性になるまで水洗を繰り返した。その結果得られたポリマーを80℃で終夜減圧乾燥した。

得られたポリマーのIRスペクトルを図5に示す。図5に示すIRスペクトルの結果より、本発明におけるスルホン酸基が導入されたポリベンズオキサゾールであることがわかる。

次いで、得られたポリマー0.165gを7mlのジメチルスルホキシドに室温で一晩攪拌して溶解した。続いて、得られた溶液をガラス板上に約350μmの厚みとなるように流延し、40℃で一晩、次いで80℃で2日間それぞれ減圧乾燥した。その後、ガラス板を水に浸漬して膜を剥離し、80℃で一晩減圧乾燥してイオン伝導性の測定に用いる膜を作製した。

得られたポリマーを用いて各種測定および各種評価を行った結果、ポリマーのメタンスルホン酸溶液中における対数粘度は、1.72dl/gを示した。また、ポリマーのイオン性基含有量は3.2meq/gだった。そして、ジメチルスルホキシドに対する溶解度試験でガラスフィルター上に不溶物は認められなかった。さらに、水浸漬による重量減少は2.3質量%だった。

得られた膜を用いて各種測定および各種評価を行った結果、得られた膜は透明で厚みも均一で強度もあった。80℃、95%RHにおけるイオン伝導度は0.75S/cmを示し、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ10μm程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表8に示す。

表8

		ポリマーの性能評価				膜の性能評価
ポリマー組成 (モル比)		対数粘度 *1 (dl/g)	イオン性 基含有量 meq/g	水浸漬による 質量減少 (質量%)	ジメチルスルホキシド への溶解度	イオン 伝導性 [S/cm]
DAR	STA					
50	50	1.72	3.2	2.3	1%以上	0.75

*1：メタンスルホン酸液中で測定した対数粘度

<実施例8>

STA11.408g (4.254×10^{-2} molに相当)の代わりに、ST

A10. 267 g ($3.828 \times 10^{-2} \text{mol}$ に相当) およびテレフタル酸 (略称: TPA) 0.707 g ($4.254 \times 10^{-3} \text{mol}$ に相当) を用いたこと以外は実施例1と同様にして重合を行ない、深緑色の不透明な曳糸性のあるドーブを得た。さらに、得られたドーブから実施例7と同様にして、ポリマーおよびイオン伝導性の測定に用いる膜を作製した。

得られたポリマーを用いて各種測定および各種評価を行なった結果、得られたポリマーのメタンスルホン酸溶液中における対数粘度は1.77 dl/gだった。また、ポリマーのイオン性基含有量は3.1 meq/gだった。さらに、得られたポリマーのジメチルスルホキシドに対する溶解度試験でガラスフィルター上に不溶物は認められなかった。また、得られたポリマーの水浸漬による質量減少は2.3%だった。

また、得られた膜を用いて各種測定および各種評価を行なった結果、80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.72 S/cmを示し、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ10μm程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表9に示す。

表9

ポリマー組成 (モル比)		ポリマーの性能評価				膜の性能評価
		対数粘度 *1 (dl/g)	イオン性 基含有量 meq/g	水浸漬による 質量減少 (質量%)	ジメチルス ルホキシド への溶解度	イオン 伝導性 [S/cm]
STA	TPA					
90	10	1.77	3.1	2.3	1%以上	0.72

*1: メタンスルホン酸液中で測定した対数粘度

<実施例9>

STA 11.408 g ($4.254 \times 10^{-2} \text{mol}$ に相当) の代わりに、STA 7.605 g ($2.836 \times 10^{-2} \text{mol}$ に相当) およびテレフタル酸 (略称: TPA) 2.356 g ($1.418 \times 10^{-2} \text{mol}$ に相当) を用いたこと以外は実施例7と同様にして重合を行ない、深緑色の不透明な曳糸性のあるドーブを得た。得られたドーブのごく一部をイオン交換水中に投入し、pH試験紙が中性になるまで水洗を繰り返した。その結果得られたポリマーを80℃で終夜減圧

乾燥した。

また、上記のドーブの残りの一部の中には、メタンスルホン酸溶液における 25℃での固有粘度が 20 dl/g のポリ { (ベンズ [1, 2-d : 5, 4-d']] ビスオキサゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン} の 1 質量%
 5 ポリリン酸溶液 (五酸化リン含量 84%) 2.00 g を加えてさらに室温で攪拌して均一溶液を得た。続いて、得られた溶液をガラス板上に約 300 μm の厚みとなるように流延し、10 分間そのまま放置した後、水中にガラス板を浸した。その後、水を時々交換し、数日水浸漬を続けた。浸漬後、膜を取り出し、周りを固定して収縮を押さえながら風乾した。最後に減圧乾燥機により 80℃ 終夜乾燥
 10 して、イオン伝導性の測定に用いる膜を作製した。

得られたポリマーを用いて各種測定および各種評価を行なった結果、得られたポリマー 0.08 g をメタンスルホン酸 2.0 ml に室温で溶解させて測定した、メタンスルホン酸溶液中における対数粘度は 1.95 dl/g だった。

また、得られた膜を用いて各種測定および各種評価を行なった結果、得られた
 15 膜の 80℃、95% RH におけるイオン伝導度は 0.37 S/cm を示し、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ 10 μm 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表 10 に示す。

表 10

ポリマー組成 (モル比)		ポリマーの性能評価			膜の性能評価
		対数粘度 *1 (dl/g)	イオン性 基含有量 meq/g	水浸漬による 質量減少 (質量%)	イオン 伝導性 [S/cm]
STA	TPA				
67	33	1.95	1.8	0.6	0.37

*1 : メタンスルホン酸液中で測定した対数粘度

<実施例 10>

STA 11.408 g ($4.254 \times 10^{-2} \text{mol}$ に相当) の代わりに、TPA 4.734 g ($2.850 \times 10^{-2} \text{mol}$ に相当)、STA 3.765 g ($1.404 \times 10^{-2} \text{mol}$ に相当) を用いたこと以外は実施例 7 と同様にして重合を
 25 行ない、深緑色の不透明な曳糸性のあるドーブを得た。得られたドーブのごく一部をイオン交換水中に投入し、pH 試験紙が中性になるまで水洗を繰り返してポ

リマーを得た。得られたポリマーは80℃で終夜減圧乾燥した。

次に、得られたポリマー0.230gを5mlのメタンスルホン酸に室温で一晩攪拌して溶解した。続いて、得られた溶液をガラス板上に約300μm厚になるように流延し、10分間室温で放置した後、水中にガラス板を浸した。その後、水を時々交換し、数日水浸漬を続けた。浸漬後、膜を取り出し、周りを固定して収縮を押さえながら風乾した。最後に減圧乾燥機により80℃で終夜乾燥することでイオン伝導性の測定に用いる膜を作製した。

得られたポリマーを用いて各種測定および各種評価を行なった結果、メタンスルホン酸溶液中におけるポリマーの対数粘度は、6.48 dl/gを示した。

また、得られた膜を用いて各種測定および各種評価を行なった結果、80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.11 S/cmを示し、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ10μm程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表11に示す。

表11

ポリマー組成 (モル比)		ポリマーの性能評価			膜の性能評価
		対数粘度 *1 (dl/g)	イオン性 基含有量 meq/g	水浸漬による 質量減少 (質量%)	イオン 伝導性 [S/cm]
STA	TPA				
33	67	6.48	1.2	0.1	0.11

*1：メタンスルホン酸液中で測定した対数粘度

<実施例11>

まず、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン（略称：TAS）1.830g（ 6.575×10^{-3} molに相当）、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸（略称：DCP、純度98%）1.618g（ 6.575×10^{-3} molに相当）、ポリリン酸（五酸化リン含量75質量%）20.48g、五酸化リン16.41gを重合容器に量り取った。

次いで、重合容器中に窒素を流し、オイルバス上でゆっくり攪拌しながら110℃まで昇温した。その後、110℃で1時間保持した後、150℃に昇温して1時間、200℃に昇温して5時間重合した。重合終了後、放冷し、水を加えて重合物を取り出し、家庭用ミキサーを用いてpH試験紙が中性になるまで水洗を

繰り返してポリマーを得た。得られたポリマーは80℃で終夜減圧乾燥した。

ここで、得られたポリマーのIRスペクトルを図6に示す。図6に示すIRスペクトルの結果より、本発明のホスホン酸基が導入されたポリベンズイミダゾールであることがわかる。

- 5 続けて、得られたポリマー300mgとメタンスルホン酸2.5mlを室温で混合して攪拌し、均一溶液とした。そして、得られた溶液をホットプレート上でガラス板上に約200μm厚になるように流延し、1時間室温で放置した後、水中にガラス板を浸した。その後、水を時々交換し、数日水浸漬を続けた。浸漬後、フィルムを取り出し、周りを固定して収縮を押さえながら風乾した。最後に減圧乾燥機により80℃で終夜乾燥して、イオン伝導性の測定に用いる膜を作製した。

得られたポリマーを用いて各種測定および各種評価を行なった結果、濃硫酸中で測定した対数粘度は、1.21dl/gを示し、TGA測定による3%質量減少温度は440℃であった。

- 15 また、得られた膜を用いて各種測定および各種評価を行なった結果、80℃、95%RHにおけるイオン伝導度は0.031S/cmを示し、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ10μm程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表12に示す。

表12

ポリマー組成 (モル比)		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)*2	3%質量 減少温度 (℃)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
TAS	DCP					
50	50	1.21	1.19	440	0.031	変化なし

- 20 *1：濃硫酸中で測定した対数粘度

*2：熱水浸漬保管後の対数粘度

*3：熱水浸漬後の目視評価

<実施例12>

- 25 DCPのかわりにDCPとテレフタル酸（略称：TPA）の混合比を変えて、合計で $6.575 \times 10^{-3} \text{mol}$ になるようにして仕込むこと以外は、実施例10と同様にして重合を行った。

- 次いで、得られたポリマー 400 mg と NMP 4 ml を混合して攪拌しながら、オイルバス上で 170℃ に加熱して溶解させた。続いて、ホットプレート上で、ガラス板上に約 200 μm 厚に流延し、NMP を蒸発させた。そして、膜をガラス板からはがし、80℃ で終夜減圧乾燥し、その後アセトン浸漬することで溶媒を除いた膜を作製した。

得られたポリマーおよび膜を用いて各種測定および各種評価を行なった結果、得られた膜の測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ 10 μm 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表 13 に示す。

表 13

ポリマー組成 (モル比)		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)*2	3%質量 減少温度 (℃)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
TPA	DCP					
17	83	1.21	1.20	431	0.018	変化なし
34	66	1.05	1.01	433	0.012	変化なし
66	34	1.03	1.01	418	0.0024	変化なし

*1：濃硫酸中で測定した対数粘度

*2：熱水浸漬保管後の対数粘度

*3：熱水浸漬後の目視評価

<実施例 13>

2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン (略称: 6FAO) 1.830 g ($4.997 \times 10^{-3} \text{mol}$ に相当)、STA 1.339 g ($4.996 \times 10^{-3} \text{mol}$ に相当) を用いて、実施例 1 と同様にしてポリマーを重合し、膜を作製して、各種測定および各種評価を行った。

各種測定および各種評価の結果、得られたポリマーの濃硫酸中における対数粘度は 0.88 であったが、TGA 測定を行うと 3% 質量減少温度は 359℃ であった。

また、得られたポリマーおよび膜を用いて各種測定および各種評価を行なった結果、得られた膜の測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとも

に、膜の形態も良好に保たれていた。また厚さ $10\ \mu\text{m}$ 程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表 14 に示す。

表 14

ポリマー組成 (モル比)		ポリマーの性能評価		膜の性能評価
		対数粘度 *1 (dl/g)	3%質量 減少温度 ($^{\circ}\text{C}$)	イオン 伝導性 [S/cm]
6FAO	STA			
50	50	0.88	359	0.07

* 1 : 濃硫酸中で測定した対数粘度

* 2 : 熱水浸漬保管後の対数粘度

* 3 : 熱水浸漬後の目視評価

<実施例 14>

実施例 6 で得られたポリマーである、スルホン化ポリベンズオキサゾール系化合物 0.2 g をジメチルスルホキシド 20 ml に室温で溶解し、直径 9 cm のガラスシャーレに注いで減圧乾燥した。乾燥後、水に浸漬して膜を剥離し、乾燥して厚み $16\ \mu\text{m}$ の固体高分子電解質膜を得た。

次いで、白金担持量が 20% (w/w) であるカーボンブラック (粒子径: 20 から 30 nm) 0.72 g とナフィオン (登録商標) 溶液 (デュポン社製: 「ナフィオン (登録商標) 溶液 20%」) 1 g を均一になるようにグリセリン 5 g に混合分散することによってペーストを調整した。

続いて、得られたペーストをスプレーにより噴霧することによって固体高分子電解質膜の一方の面に塗布し、減圧乾燥した。そして、固体高分子電解質膜のもう一方の面にも同様にペーストを塗布し、減圧乾燥した。

得られた固体高分子電解質膜/電極触媒層の複合体の白金担持量は $0.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ であった。また、この固体高分子電解質膜/電極触媒層の複合体の導電率を測定したところ $8.6 \times 10^{-4}\ \text{S}/\text{cm}$ であった。

<実施例 15>

実施例 6 で得られたポリマーである、スルホン化ポリベンズオキサゾール系化合物 0.2 g をジメチルスルホキシド 20 ml に室温で溶解した。この溶液に白金担持量が 20% (w/w) であるカーボンブラック (粒子径: 20 から 30 nm

m) 0.72 gを均一になるように混合分散することによってペーストを調整した。

次いで、得られたペーストをスクリーン印刷によって実施例13と同様に作製した固体高分子電解質膜の一方の面に塗布し、減圧乾燥した。そして、固体高分子電解質膜のもう一方の面にも同様にペーストを塗布し、減圧乾燥した。

得られた固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の白金担持量は0.5 mg/cm²であった。また、この固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の導電率を測定したところ1.3×10⁻³ S/cmであった。

<実施例16>

まず、4,4'-ビフェニルジカルボン酸を30%発煙硫酸とともに120℃で攪拌することにより、2,2'-ジスルホ-4,4'-ビフェニルジカルボン酸(略称:DSBC)を合成した。次いで、反応溶液を水酸化ナトリウムで処理して、スルホン酸基がナトリウム塩の形であるDSBCを精製した。

続いて、STAの代わりに上記のように精製したDSBC 2.405 g (5.389×10⁻³ molに相当)を用いること以外は、実施例1と同様にしてポリマーを重合し、膜を作製して、各種測定および各種評価を行った。

各種測定および各種評価の結果、イオン伝導度はいずれの試料とも長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。また、厚さ10 μm程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。各種測定結果および評価結果を表15に示す。

表15

ポリマー組成 (モル比)		ポリマーの性能評価			膜の性能評価	
		対数粘度 *1 (dl/g)	耐久性 (dl/g)*2	3%質量 減少温度 (℃)	イオン 伝導性 [S/cm]	耐熱水性 *3
TAS	DSBC					
50	50	0.87	0.85	395	0.022	変化なし

*1:濃硫酸中で測定した対数粘度

*2:熱水浸漬保管後の対数粘度

*3:熱水浸漬後の目視評価

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて

特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

- 5 本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、加工性、耐溶剤性、耐久性、耐熱性、機械特性などの面で優れた性質を持つポリベンザゾール系化合物にスルホン酸基やホスホン酸基を導入した化合物であるため、加工性、耐溶剤性、耐久性、耐熱性、機械特性だけでなくイオン伝導性にも優れている。そのため、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物は、固体高分子電解質膜の高分子材料として好適に使用可能である。
- 10

- また、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂組成物も、加工性、耐溶剤性、耐久性、耐熱性、機械特性だけでなくイオン伝導性にも優れているため、燃料電池などで使用される固体高分子電解質膜の高分子材料として好適に使用可能である。
- 15

- また、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する樹脂成形物も、加工性、耐溶剤性、耐久性、耐溶剤性、機械特性だけでなくイオン伝導性にも優れているため、燃料電池などで使用される固体高分子電解質膜の高分子材料として好適に使用可能である。

- 20 さらに、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を含有する固体高分子電解質膜も、加工性、耐溶剤性、耐久性、耐熱性、機械特性だけでなくイオン伝導性にも優れているため、燃料電池などの主要な部材として好適に使用可能である。

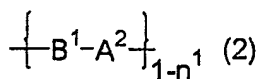
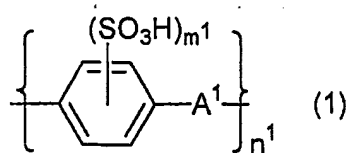
- そして、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体は、固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の両面に接合された電極触媒層とを構成要素として含む複合体であって、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層が本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有するため、加工性、耐溶剤性、耐久性、耐熱性、機械特性だけでなくイオン伝導性にも優れており、燃料電池などの主要な部材として
- 25

好適に使用可能である。

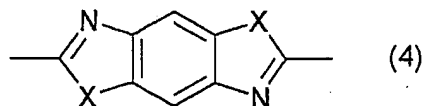
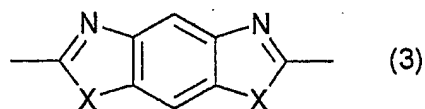
- 5 加えて、本発明の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の製造方法によっても、固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の両面に接合された電極触媒層とを構成要素として含む複合体であって、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層が本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有する固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体を得ることができ、この固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体は、加工性、耐溶剤性、耐久性、耐熱性、機械特性だけでなくイオン伝導性にも優れているため、燃料電池などの主要な部材として好適に使用可能である。

請求の範囲

1. スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25から10 dl/gの範囲にあるという条件またはメタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50 dl/gの範囲にあるという条件のいずれかを満たすポリベンザゾール系化合物。
2. スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、ベンザゾール系結合ユニットはランダム重合および／または交互的重合により結合しており、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25から10 dl/gの範囲にあるという条件またはメタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50 dl/gの範囲にあるという条件のいずれかを満たすことを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。
3. 80℃、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.01から1.0 S/cmの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。
4. ベンズオキサゾール系結合ユニットおよび／またはベンズチアゾール系結合ユニットを含み、分子中に少なくとも1個のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、メタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50 dl/gの範囲にあり、80℃、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.3から1.0 S/cmの範囲にあることを特徴とする請求項3に記載のポリベンザゾール系化合物。
5. 下記の式(1)と式(2)で表わされる結合ユニットを n^1 ： $(1-n^1)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.5 \leq n^1 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする請求項4に記載のポリベンザゾール系化合物。



(式(1)および式(2)においては、 m^1 は1から4の整数を表わし、 B^1 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^1 および A^2 は下記の式(3)または式(4)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。 A^1 および A^2 は同一であっても異なってもよい。)



(式(3)および式(4)においては、 X はS原子またはO原子のいずれかを表わす。)

6. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、80℃、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.001から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

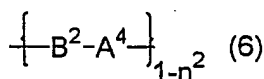
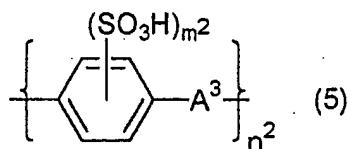
7. ベンズオキサゾール系結合ユニットおよびホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、80℃、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.01から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

8. ベンズイミダゾール系結合ユニットを含み、170℃条件下でのN-メチルピロリドンへの溶解度が5%(w/w)以上であり、濃硫酸中で測定した対数

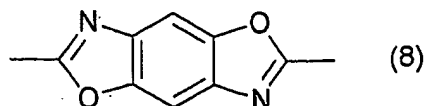
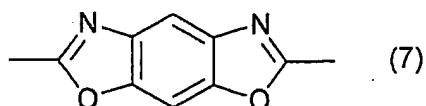
粘度が0.25から10dl/gの範囲であることを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

9. ベンズオキサゾール系結合ユニットを含み、分子中に少なくとも1個のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、メタンスルホン酸溶液中で測定した対数粘度が0.1から50dl/gの範囲にあり、40℃条件下でのジメチルスルホキシドへの溶解度が1% (w/w) 以上であることを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

10. 下記の式(5)と式(6)で表わされる結合ユニットを n^2 :($1-n^2$)のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^2 \leq 1.0$ の式を満たし、全スルホン酸基のうちアルカリ金属塩の形であるスルホン酸基は0から15モル%の範囲であることを特徴とする請求項9に記載のポリベンザゾール系化合物。



- 15 (式(5)および式(6)においては、 m^2 は1から4の整数を表わし、 B^2 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^3 および A^4 は下記の式(7)または式(8)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。 A^3 および A^4 は同一であっても異なってもよい。)

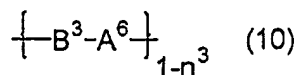
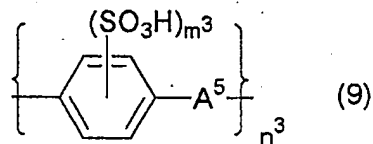


- 20 11. 80℃、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.0

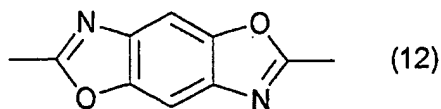
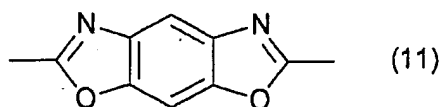
0.1 から 1.0 S/cm の範囲にあることを特徴とする請求項 8 に記載のポリベンザゾール系化合物。

12. ベンズオキサゾール系結合ユニットおよびスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、40℃条件下でのジメチルスルホキシドへの溶解度が 1% (w/w) 以上であることを特徴とする請求項 4 に記載のポリベンザゾール系化合物。

13. 下記の式 (9) と式 (10) で表わされる結合ユニットを n^3 : $(1 - n^3)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^3 \leq 1.0$ の式を満たし、全スルホン酸基のうちアルカリ金属塩の形であるスルホン酸基は 0 ~ 10 モル% の範囲であることを特徴とする請求項 12 に記載のポリベンザゾール系化合物。

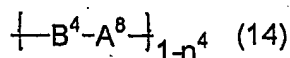
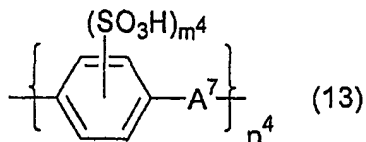


(式 (9) および式 (10) においては、 m^3 は 1 から 4 の整数を表わし、 B^3 は 2 価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^5 および A^6 は下記の式 (11) または式 (12) のいずれかの 2 価の結合ユニットを表わす。 A^5 および A^6 は同一であっても異なってもよい。)

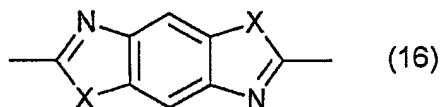
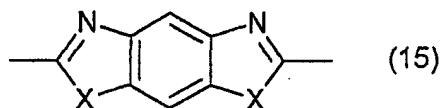


14. 分子中に 1.5 meq/g 以上のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有し、25℃の水に 72 時間浸漬した際の質量の減少が 0 から 5% (w/w) の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリベンザゾール系化合物。

15. 下記の式(13)と式(14)で表わされる結合ユニットを n^4 : ($1-n^4$) のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.4 \leq n^4 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする請求項14に記載のポリベンザゾール系化合物。



- 5 (式(13)および式(14)においては、 m^4 は1から4の整数を表わし、 B^4 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^7 および A^8 は下記の式(15)または式(16)のいずれかの2価の結合ユニットを表わす。 A^7 および A^8 は同一であっても異なってもよい。)



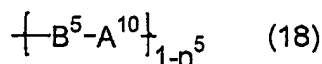
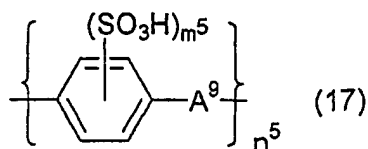
- 10 (式(15)および式(16)においては、XはS原子またはO原子のいずれかを表わす。)

16. 分子中に 1.5 meq/g 以上のスルホン酸基を有し、 25°C の水に72時間浸漬した際の質量の減少が0から5% (w/w) の範囲であることを特徴とする請求項5に記載のポリベンザゾール系化合物。

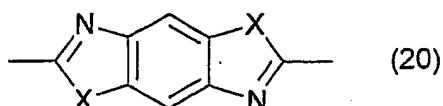
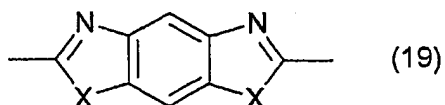
- 15 17. 分子中に 2.5 meq/g 以上のスルホン酸基および/またはホスホン酸基を有し、 25°C の水に72時間浸漬した際の質量の減少が0から5% (w/w) の範囲であり、 40°C 条件下でのジメチルスルホキシドへの溶解度が1% (w/w) 以上であることを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

- 20 18. 下記の式(17)と式(18)で表わされる結合ユニットを n^5 : ($1-n^5$) のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.85 \leq n^5 \leq 1.0$ の式

を満たすことを特徴とする請求項 17 に記載のポリベンザゾール系化合物。



- (式 (17) および式 (18) においては、 m^5 は 1 から 4 の整数を表わし、 B^5 は 2 価の芳香族結合ユニットを表わし、 A^9 および A^{10} は下記の式 (19) または式 (20) のいずれかの 2 価の結合ユニットを表わす。 A^9 および A^{10} は同一であっても異なってもよい。)



(式 (19) および式 (20) においては、 X は S 原子または O 原子のいずれかを表わす。)

- 10 19. 80℃、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.3から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする請求項18に記載のポリベンザゾール系化合物。

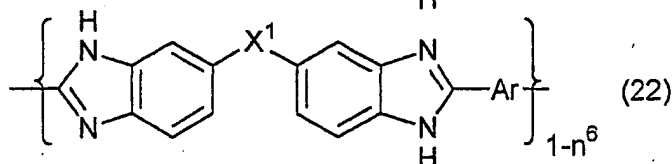
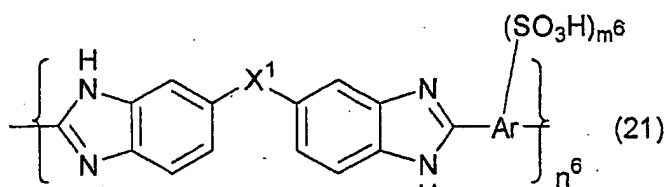
- 15 20. 熱質量測定において、200℃昇温時点の質量を基準とした場合に3%質量減少温度が370から550℃の範囲であることを特徴とする請求項2に記載のポリベンザゾール系化合物。

- 20 21. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、熱質量測定において200℃昇温時点の質量を基準とした場合に3%質量減少温度が400から550℃の範囲であることを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

22. 170℃条件下でのN-メチルピロリドンへの溶解度が5% (w/w) 以上であることを特徴とする請求項21に記載のポリベンザゾール系化合物。

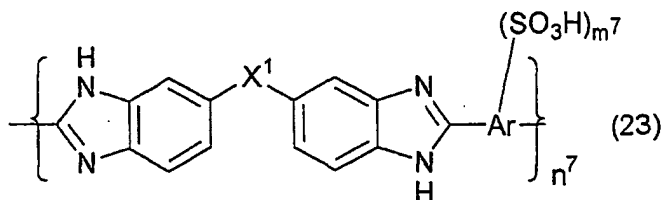
23. 80℃、95%RHの条件下で、周波数10,000Hzの電圧を印加した際の交流インピーダンスを測定することにより求められる導電率が、0.001から1.0S/cmの範囲にあることを特徴とする請求項22に記載のポリベンザゾール系化合物。

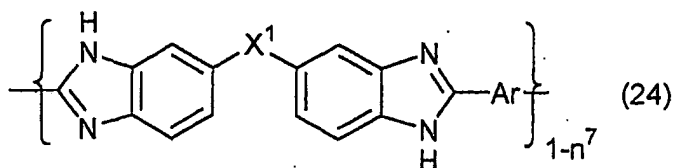
24. 下記の式(21)と式(22)で表わされる結合ユニットを n^6 :($1-n^6$)のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^6 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。



(式(21)および式(22)においては、 m^6 は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。)

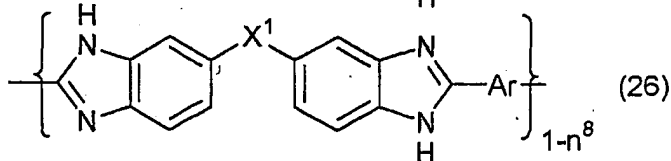
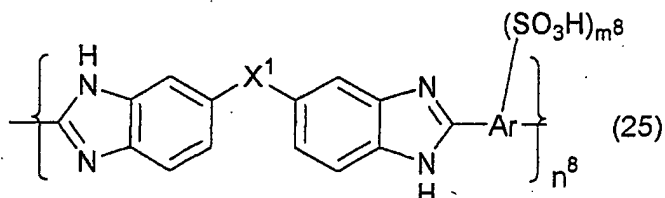
25. 下記の式(23)と式(24)で表わされる結合ユニットを n^7 :($1-n^7$)のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^7 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする請求項3に記載のポリベンザゾール系化合物。





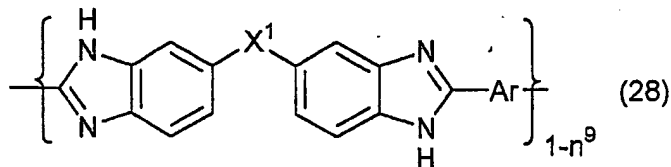
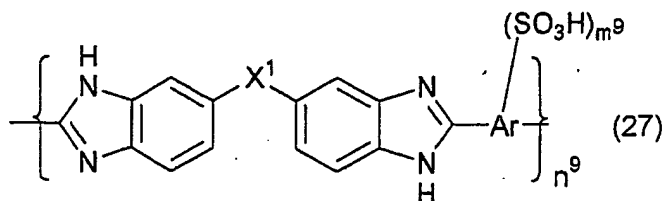
(式(23)および式(24)においては、 m^7 は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{OPhO}-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。)

26. 下記の式(25)と式(26)で表わされる結合ユニットを n^8 ： $(1-n^8)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^8 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする請求項8に記載のポリベンザゾール系化合物。



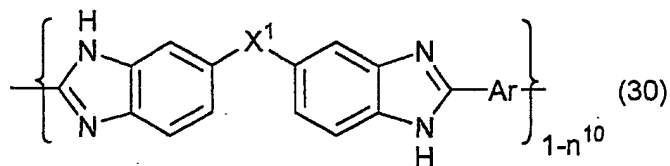
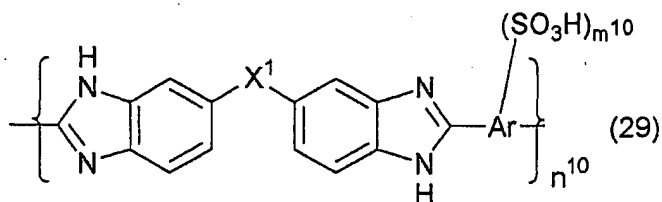
(式(25)および式(26)においては、 m^8 は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{OPhO}-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。)

27. 下記の式(27)と式(28)で表わされる結合ユニットを n^9 ： $(1-n^9)$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^9 \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする請求項11に記載のポリベンザゾール系化合物。



(式(27)および式(28)においては、 m^9 は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{OPhO}-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。)

28. 下記の式(29)と式(30)で表わされる結合ユニットを n^{10} ： $(1-n^{10})$ のモル比で構成要素として含み、該モル比は $0.2 \leq n^{10} \leq 1.0$ の式を満たすことを特徴とする請求項20に記載のポリベンザゾール系化合物。



(式(29)および式(30)においては、 m^{10} は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^1 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{OPhO}-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わすものとする。)

29. ホスホン酸基を有するベンザゾール系結合ユニットを構成要素として含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

5 30. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項6に記載のポリベンザゾール系化合物。

31. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項7に記載のポリベンザゾール系化合物。

32. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項8に記載のポリベンザゾール系化合物。

10 33. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項11に記載のポリベンザゾール系化合物。

15 34. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項17に記載のポリベンザゾール系化合物。

35. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項21に記載のポリベンザゾール系化合物。

20 36. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項22に記載のポリベンザゾール系化合物。

37. ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含み、フッ素原子を含有しないことを特徴とする請求項23に記載のポリベンザゾール系化合物。

25 38. スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含む請求項1から37のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物と、イオン性基を有さないポリベンザゾール化合物とを主要な構成成分として含有する樹脂組成物。

39. 請求項1から37のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を主要

な構成成分として含有する樹脂成形物。

40. 請求項1から37のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を主要な構成成分として含有する固体高分子電解質膜。

5 41. 固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の両面に接合された電極触媒層とを構成要素として含む複合体であって、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層が請求項1から37のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有することを特徴とする固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体。

10 42. 固体高分子電解質膜および／または電極触媒層の構成成分であるポリベンザゾール系化合物は分子中に2.5 meq/g以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有することを特徴とする請求項41に記載の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体。

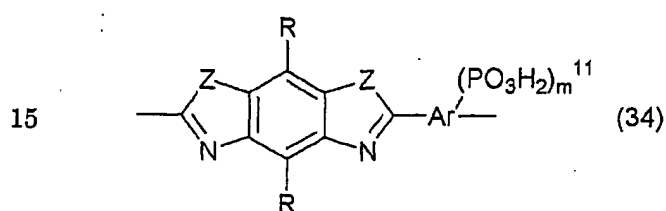
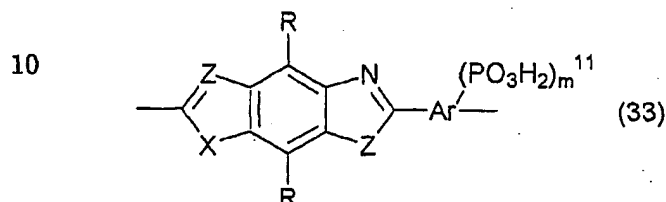
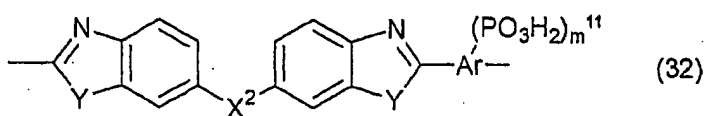
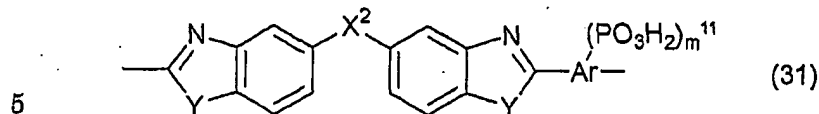
15 43. 固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の両面に接合された電極触媒層とをバインダを用いて接着させる工程を含む複合体の製造方法であって、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層は請求項1から37のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有し、該バインダも請求項1から37のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有することを特徴とする固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の製造方法。

20 44. 固体高分子電解質膜および／または電極触媒層の構成成分であるポリベンザゾール系化合物が分子中に2.5 meq/g以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有し、バインダの構成成分であるポリベンザゾール系化合物も分子中に2.5 meq/g以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有することを特徴とする請求項43に記載の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の製造方法。

補正書の請求の範囲

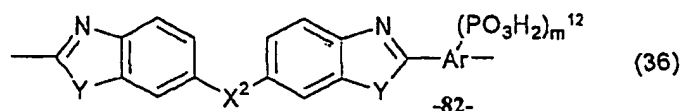
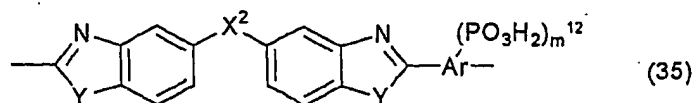
[2002年4月2日 (02. 04. 02) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲29-44は補正された；新しい請求の範囲45が加えられた；他の請求の範囲は変更なし。(8頁)]

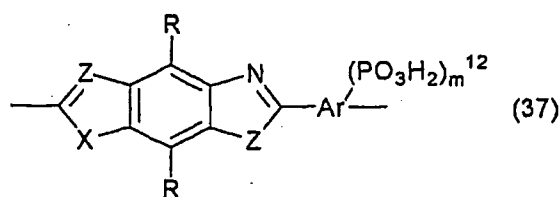
29. (補正後) 下記の式(31)～(34)より選ばれる結合ユニットを含有することを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。



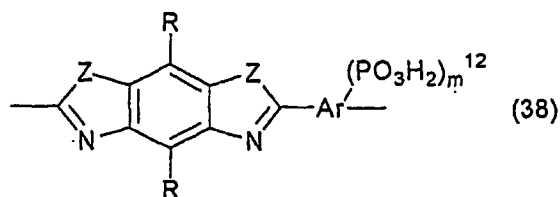
(式(31)から(34)においては、 m^{11} は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は-O-, -SO₂-, -S-, -CO-, -CH₂-, -OPhO-よりなる群から選ばれる一種以上であり、YはNH基、S原子、またはO原子であり、ZはS原子またはO原子であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わし、RはH原子またはメチル基を表わすものとする。)

30. (補正後) 下記の式(35)～(38)より選ばれる結合ユニットを含有することを特徴とする請求項6に記載のポリベンザゾール系化合物。





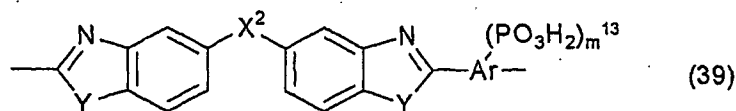
5



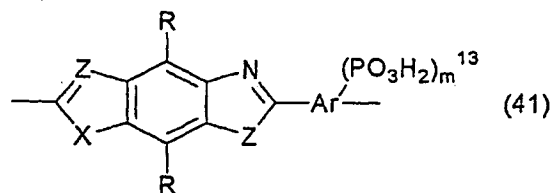
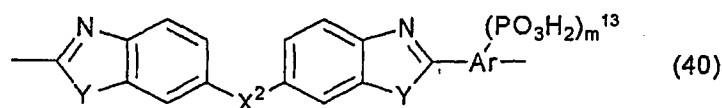
- 10 (式(35)から(38)においては、 m^{12} は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、YはNH基、S原子、またはO原子であり、ZはS原子またはO原子であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わし、RはH原子またはメチル基を表わすものとする。)

15

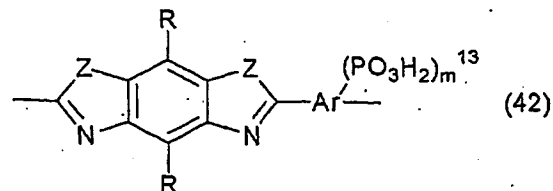
31. (補正後) 下記の式(39)～(42)より選ばれる結合ユニットを含有することを特徴とする請求項7に記載のポリベンザゾール系化合物。



20

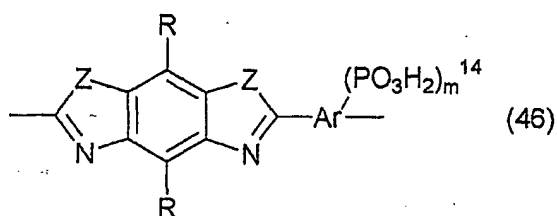
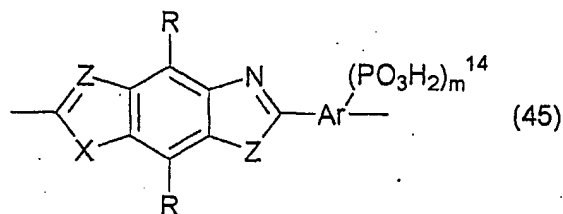
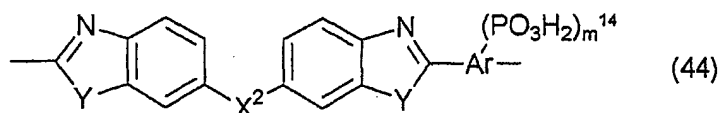
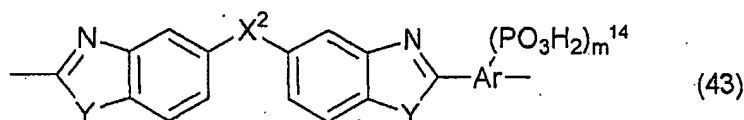


25



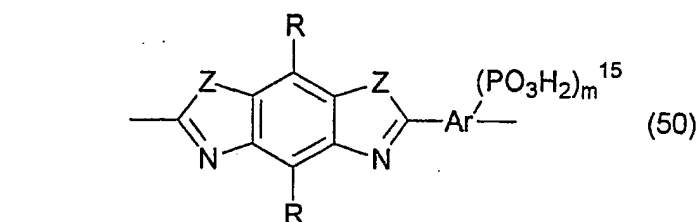
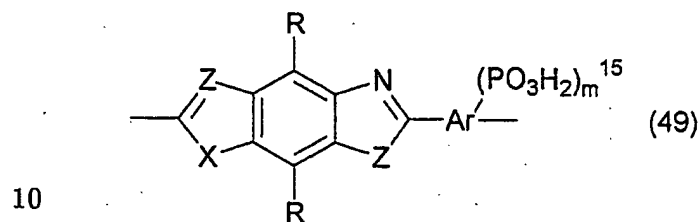
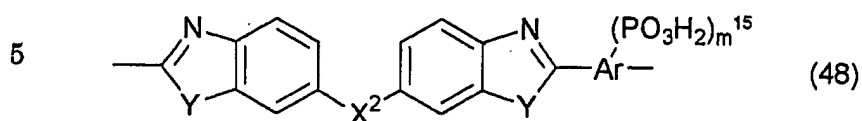
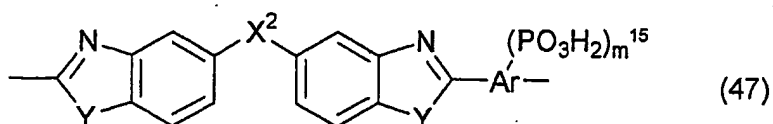
(式(39)から(42)においては、 m^{13} は1から4の整数を表わし、 Ar は芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、 Y はNH基、S原子、またはO原子であり、 Z はS原子またはO原子であり、 Ph は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 R はH原子またはメチル基を表わすものとする。)

32. (補正後) 下記の式(43)～(46)より選ばれる結合ユニットを含有することを特徴とする請求項8に記載のポリベンザゾール系化合物。



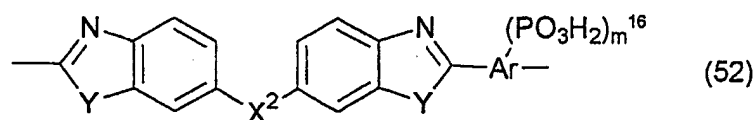
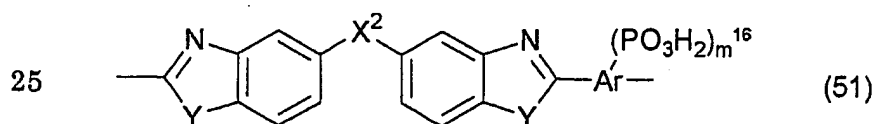
(式(43)から(46)においては、 m^{14} は1から4の整数を表わし、 Ar は芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、 Y はNH基、S原子、またはO原子であり、 Z はS原子またはO原子であり、 Ph は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 R はH原子またはメチル基を表わすものとする。)

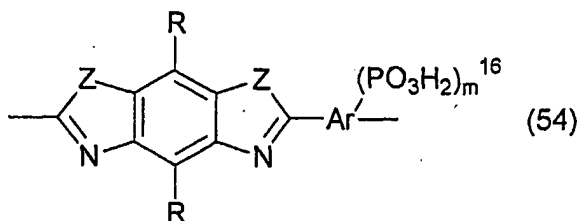
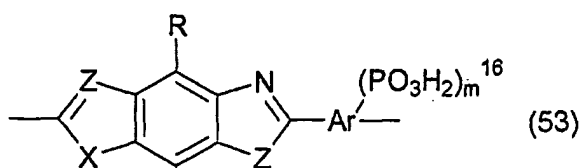
33. (補正後) 下記の式(47)～(50)より選ばれる結合ユニットを含有することを特徴とする請求項11に記載のポリベンザゾール系化合物。



(式 (47) から (50) においては、 m^{15} は 1 から 4 の整数を表わし、Ar は芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、Y は NH 基、S 原子、または O 原子であり、Z は S 原子または O 原子であり、Ph は 2 価の芳香族結合ユニットを表わし、R は H 原子またはメチル基を表わすものとする。)

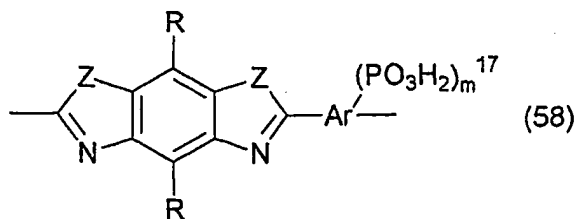
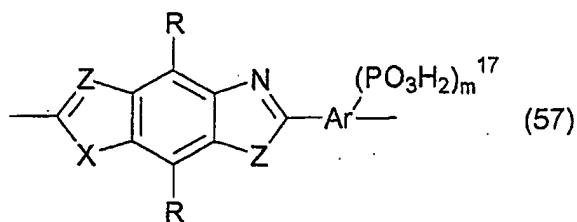
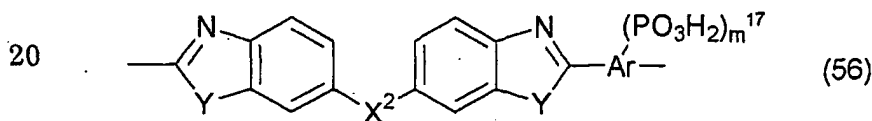
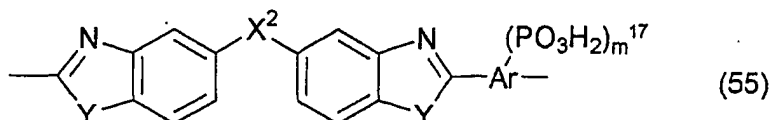
34. (補正後) 下記の式 (51) ~ (54) より選ばれる結合ユニットを含有することを特徴とする請求項 17 に記載のポリベンザゾール系化合物。





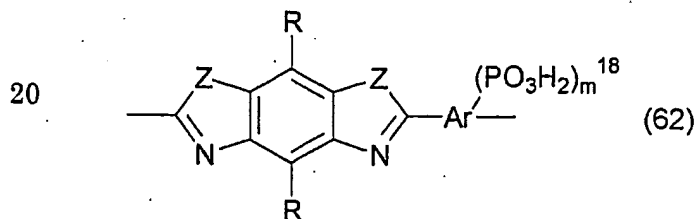
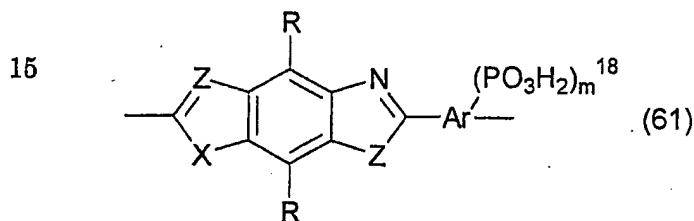
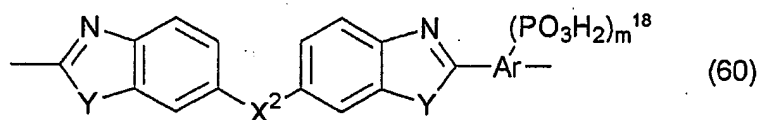
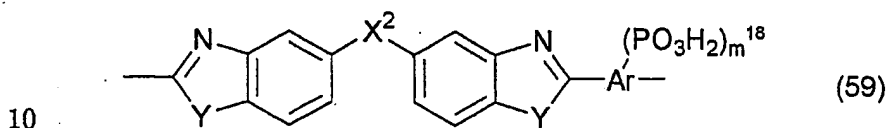
- 10 (式(51)から(54)においては、 m^{16} は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、YはNH基、S原子、またはO原子であり、ZはS原子またはO原子であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わし、RはH原子またはメチル基を表わすものとする。)

- 15 35. (補正後) 下記の式(55)～(58)より選ばれる結合ユニットを含有することを特徴とする請求項21に記載のポリベンザゾール系化合物。



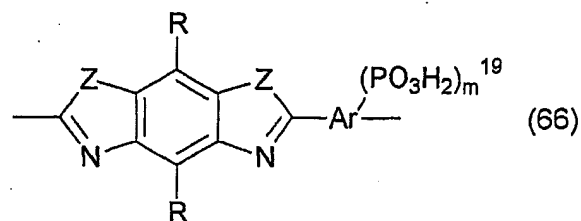
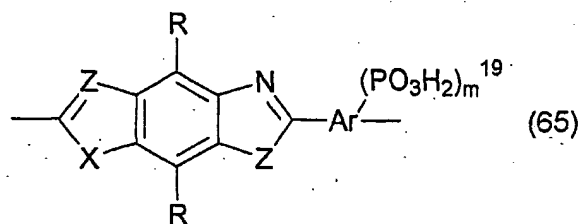
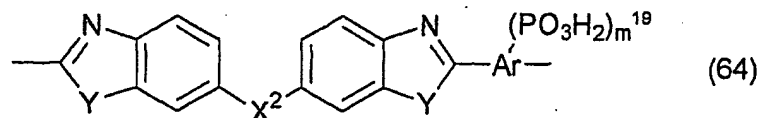
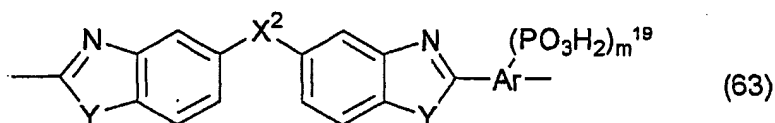
(式(55)から(58)においては、 m^{17} は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、YはNH基、S原子、またはO原子であり、ZはS原子またはO原子であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わし、RはH原子またはメチル基を表わすものとする。)

36. (補正後) 下記の式(59)～(62)より選ばれる結合ユニットを含有することを特徴とする請求項22に記載のポリベンザゾール系化合物。



(式(59)から(62)においては、 m^{18} は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、YはNH基、S原子、またはO原子であり、ZはS原子またはO原子であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わし、RはH原子またはメチル基を表わすものとする。)

37. (補正後) 下記の式(63)～(66)より選ばれる結合ユニットを含有することを特徴とする請求項23に記載のポリベンザゾール系化合物。



15 (式(63)から(66)においては、 m^{19} は1から4の整数を表わし、Arは芳香族結合ユニットを表わし、 X^2 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OPhO-$ よりなる群から選ばれる一種以上であり、YはNH基、S原子、またはO原子であり、ZはS原子またはO原子であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わし、RはH原子またはメチル基を表わすものとする。)

20 38. (補正後) スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットが2、2'-ジスルホ-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸結合ユニットであることを特徴とする請求項1に記載のポリベンザゾール系化合物。

25 39. (補正後) スルホン酸基および/またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットを含む請求項1から38のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物と、イオン性基を有さないポリベンザゾール化合物とを主要な構成成分として含有する樹脂組成物。

40. (補正後) 請求項1から38のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を主要な構成成分として含有する樹脂成形物。

41. (補正後) 請求項1から38のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物

物を主要な構成成分として含有する固体高分子電解質膜。

4 2. (補正後) 固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の両面に接合された電極触媒層とを構成要素として含む複合体であって、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層が請求項 1 から 3 8 のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有することを特徴とする固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体。

4 3. (補正後) 固体高分子電解質膜および／または電極触媒層の構成成分であるポリベンザゾール系化合物は分子中に 2. 5 m e q / g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有することを特徴とする請求項 4 2 に記載の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体。

4 4. (補正後) 固体高分子電解質膜と、該固体高分子電解質膜の両面に接合された電極触媒層とをバインダを用いて接着させる工程を含む複合体の製造方法であって、該固体高分子電解質膜および／または電極触媒層は請求項 1 から 3 8 のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有し、該バインダも請求項 1 から 3 8 のいずれかに記載のポリベンザゾール系化合物を構成成分として含有することを特徴とする固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の製造方法。

4 5. (追加) 固体高分子電解質膜および／または電極触媒層の構成成分であるポリベンザゾール系化合物が分子中に 2. 5 m e q / g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有し、バインダの構成成分であるポリベンザゾール系化合物も分子中に 2. 5 m e q / g 以上のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有することを特徴とする請求項 4 4 に記載の固体高分子電解質膜／電極触媒層の複合体の製造方法。

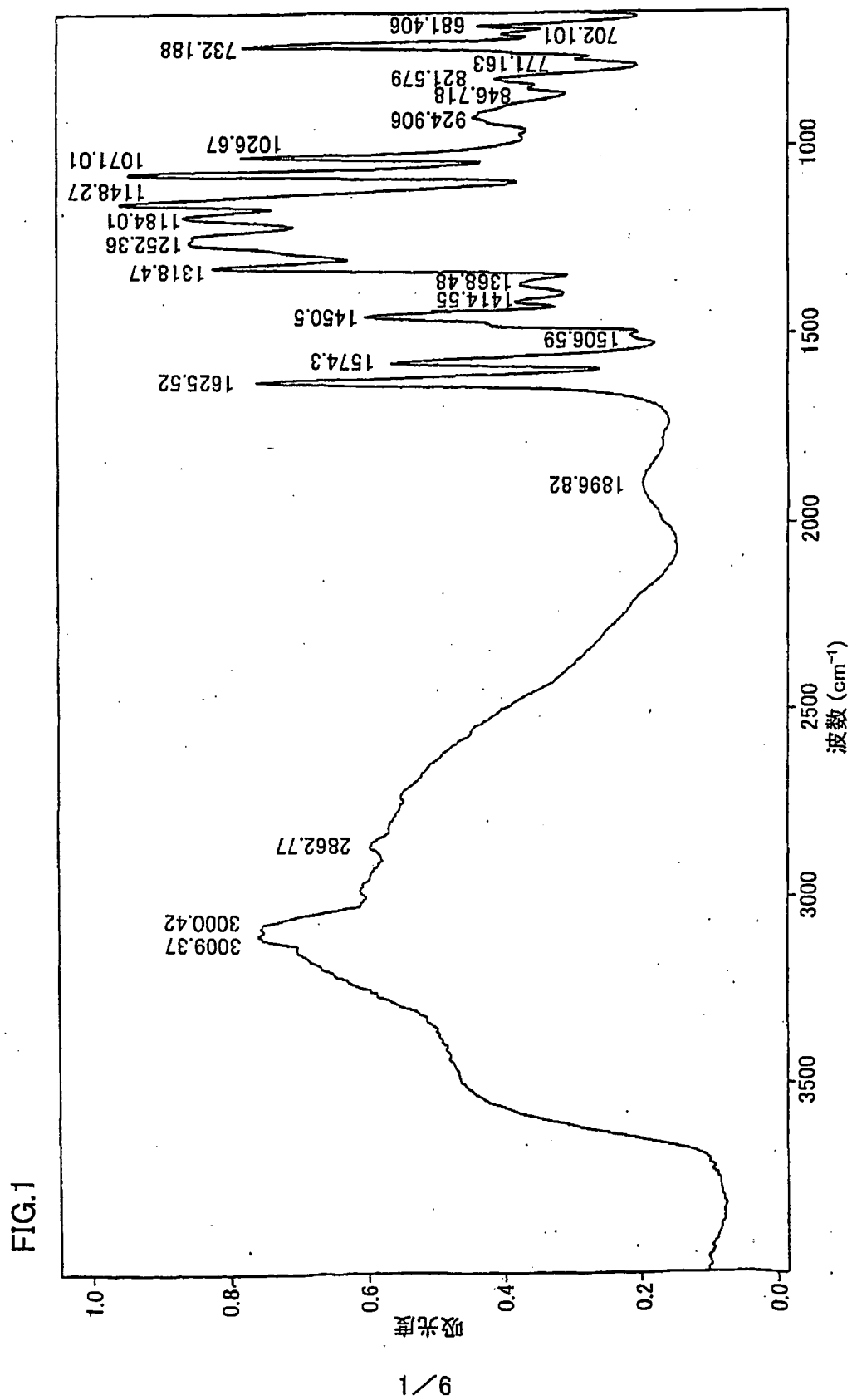
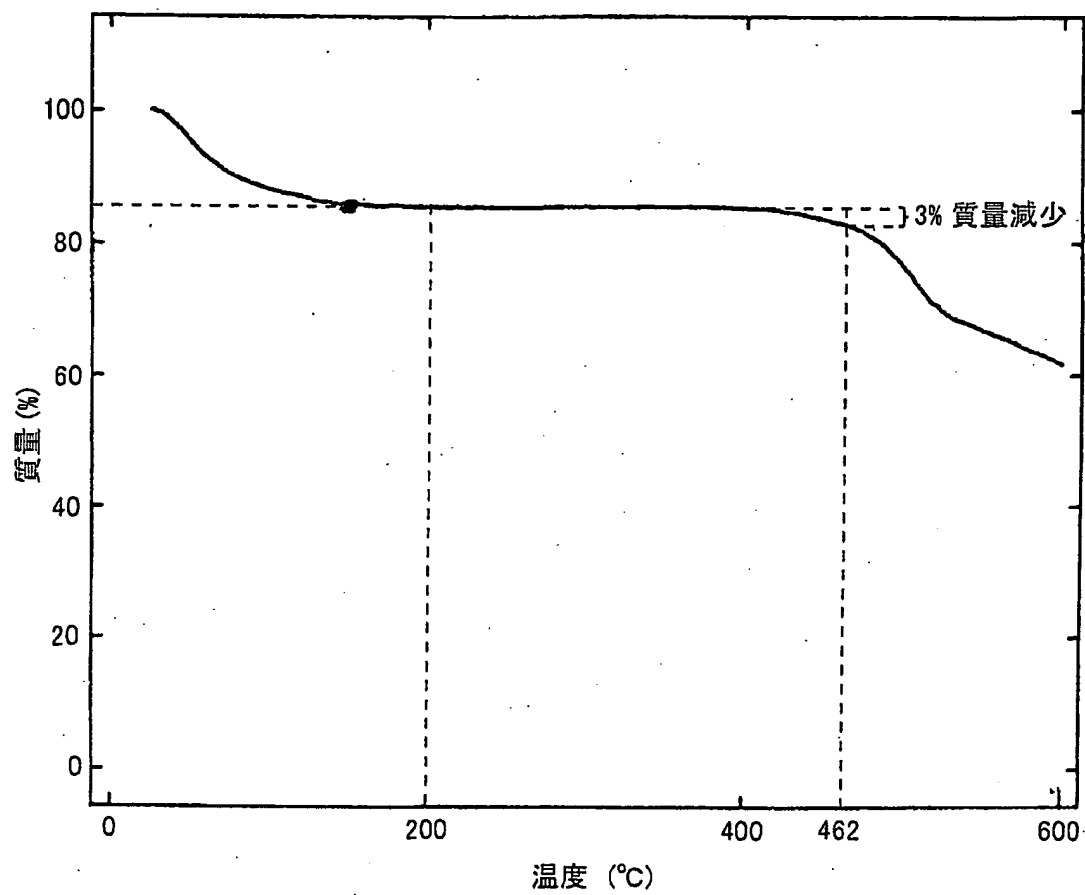
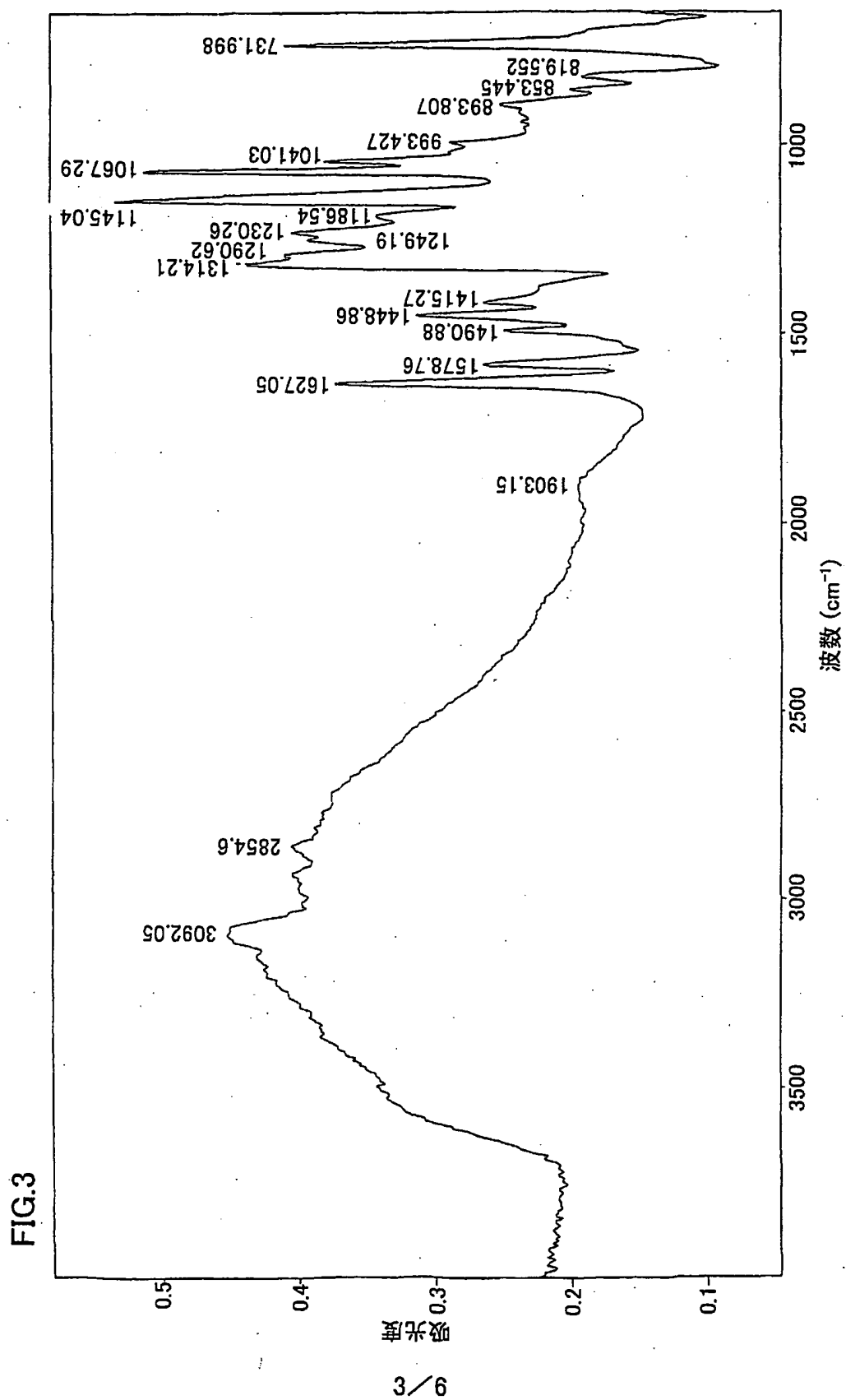


FIG.2





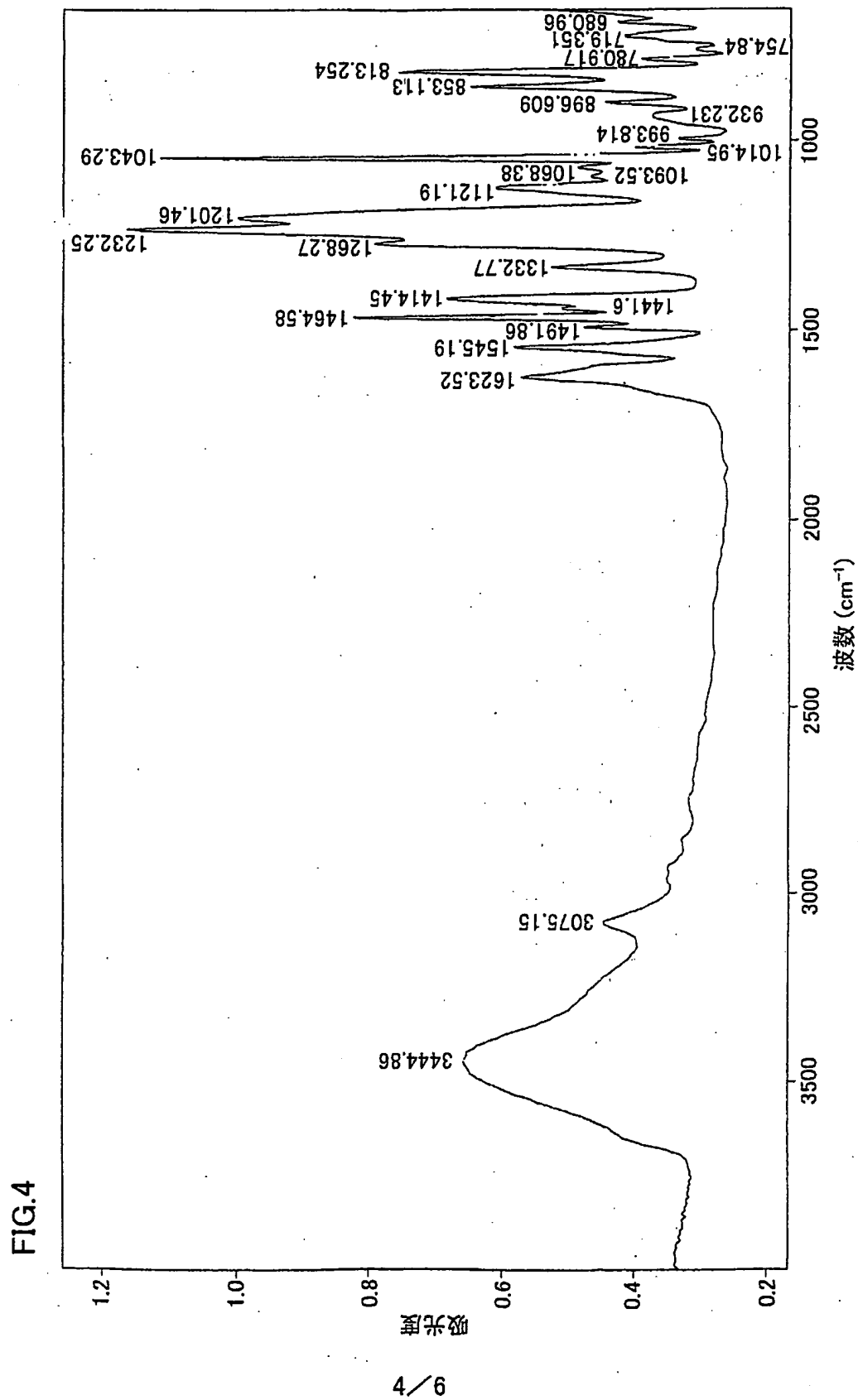
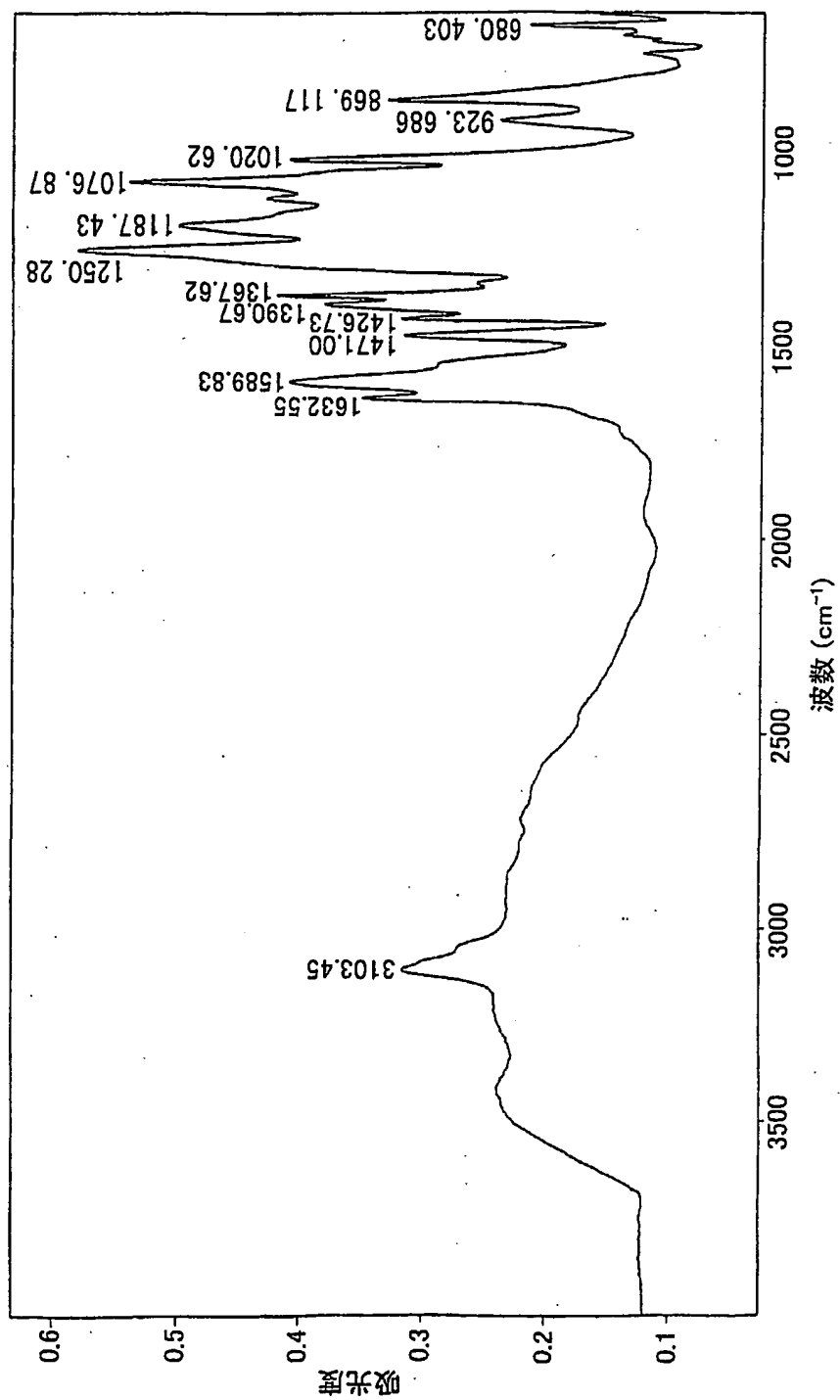
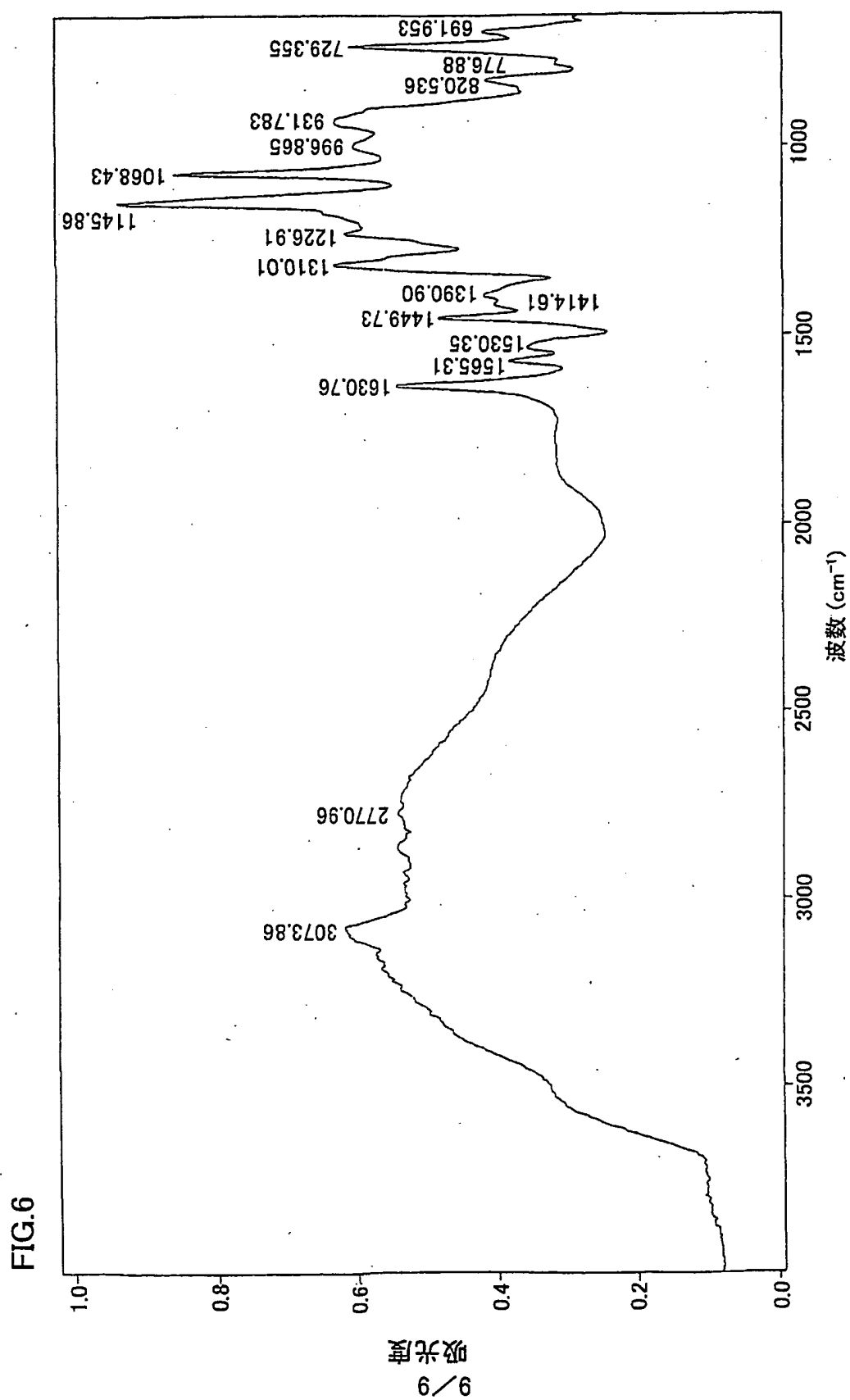


FIG.5





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G73/06, H01B1/06, H01B1/12, H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G73/00-73/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5492996 A (The United States of America as Represented by the Secretary of the Air Force), 20 February, 1996 (20.02.1996), page 3, left column, line 58 (Family: none)	1-5, 8-20, 39
X	WO 94/14203 A1 (Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung E.V.), 23 June, 1994 (23.06.1994), Patentansprüche & US 5723086 A & JP 8-504293 A	1-4, 6-9, 11, 12, 14, 17, 20-23, 29-44
X	US 3574169 A (The United States of America as Represented by the Secretary of the Air Force), 06 April, 1971 (06.04.1971), page 10, formula (B) (Family: none)	1-4, 14, 17, 20, 39
X	Ahmad, Z. et al., "Mechanical properties of hybrid materials consisting of benzoxazole copolymers and silica", Polym. Mater. Sci. Eng., (1993), 70, pages 303 to 304	1-4, 6-8, 11, 14, 17, 20-23, 39

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 January, 2002 (23.01.02)Date of mailing of the international search report
05 February, 2002 (05.02.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09885

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	R. J. SPRY et al., "Anisotropic Ionic Conductivity of Lithium-Doped Sulfonated PBI", J. Polym. Sci., part B: Polym. Phys., (1997), 35(17), pages 2925 to 2933	1-4, 6-8, 11, 14, 17, 20-23, 39
A	JP 9-110982 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 28 April, 1997 (28.04.1997), Full text (Family: none)	1-44
A	US 5599639 A (Hoechst Celanese Corporation), 04 February, 1997 (04.02.1997), Full text & JP 9-110982 A	1-44

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/09885

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/06, H01B1/06, H01B1/12, H01M8/02, H01M8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/00-73/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5492996 A (The United States of America as represented by the Secretary of the Air Force) 1996. 02. 20, 第3頁左欄第58行目 (ファミリーなし)	1-5, 8-20, 39
X	WO 94/14203 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 1994. 06. 23, Patentansprüche &US 5723086 A &JP 8-504293 A	1-4, 6-9, 11, 12, 14, 17, 20-23, 29-44

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 01. 02

国際調査報告の発送日

05.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4J 2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 3 5 7 4 1 6 9 A (The United States of America as represented by the Secretary of the Air Force) 1 9 7 1. 0 4. 0 6, 第10頁式 (B) (ファミリーなし)	1-4, 14, 17, 20, 39
X	Ahmad, Z. et al., "Mechanical properties of hybrid materials consisting of benzoxazole copolymers and silica" Polym. Mater. Sci. Eng., 1993, 70, pp. 303-304	1-4, 6-8, 11, 14, 17, 20-23, 39
X	R. J. SPRY et al., "Anisotropic Ionic Conductivity of Lithium-Doped Sulfonated PBI" J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 1997, 35(17), pp. 2925-2933	1-4, 6-8, 11, 14, 17, 20-23, 39
A	JP 9-110982 A (日本合成ゴム株式会社) 1997. 04. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-44
A	US 5 5 9 9 6 3 9 A (Hoechst Celanese Corporation) 1997. 02. 04, 全文 & JP 9-110982 A	1-44